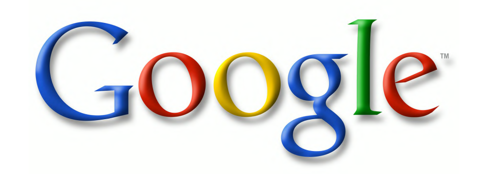
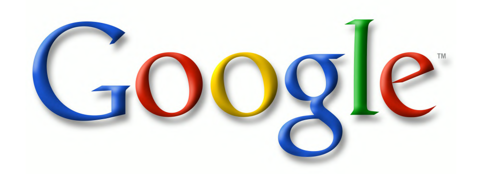
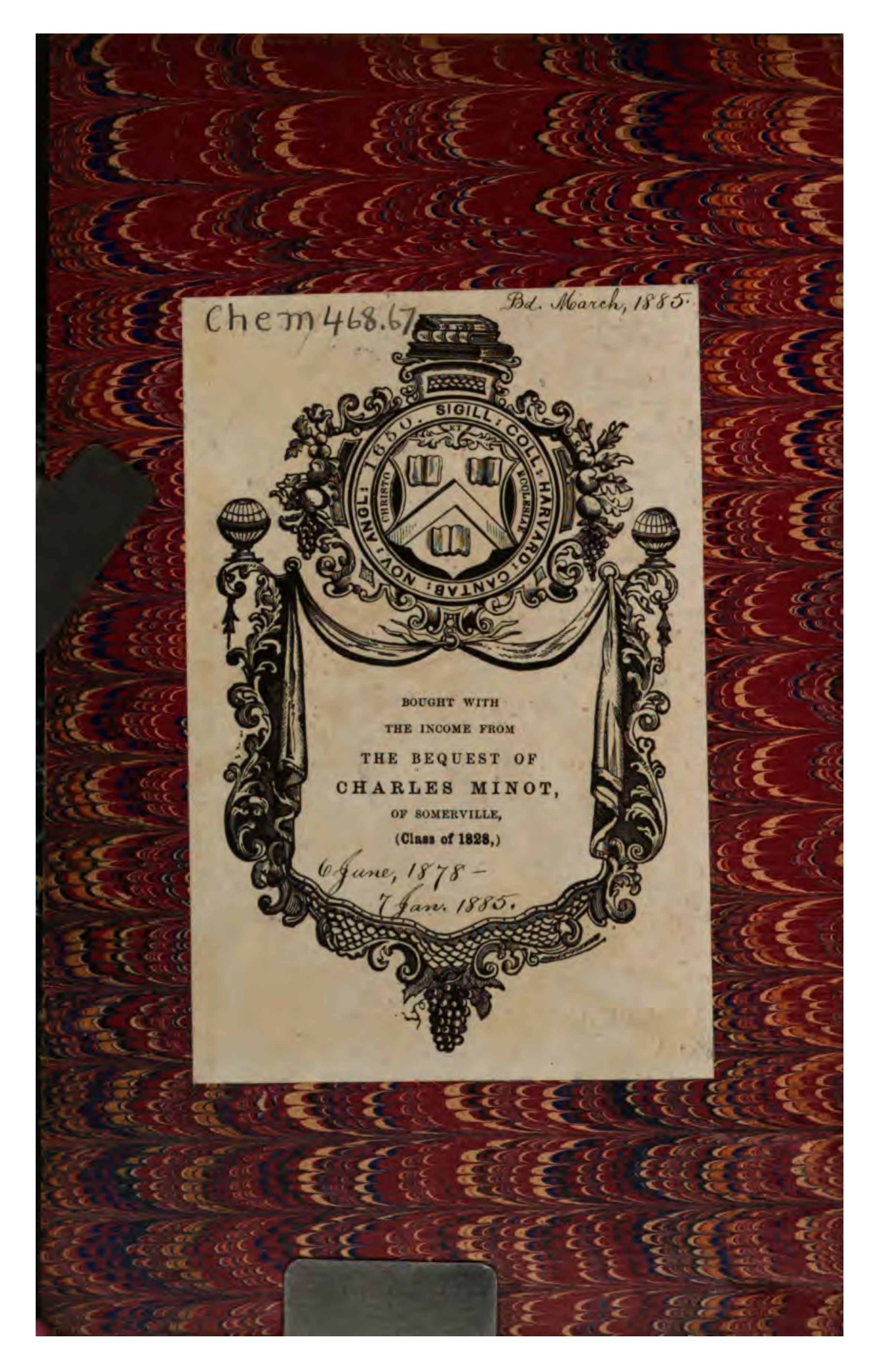
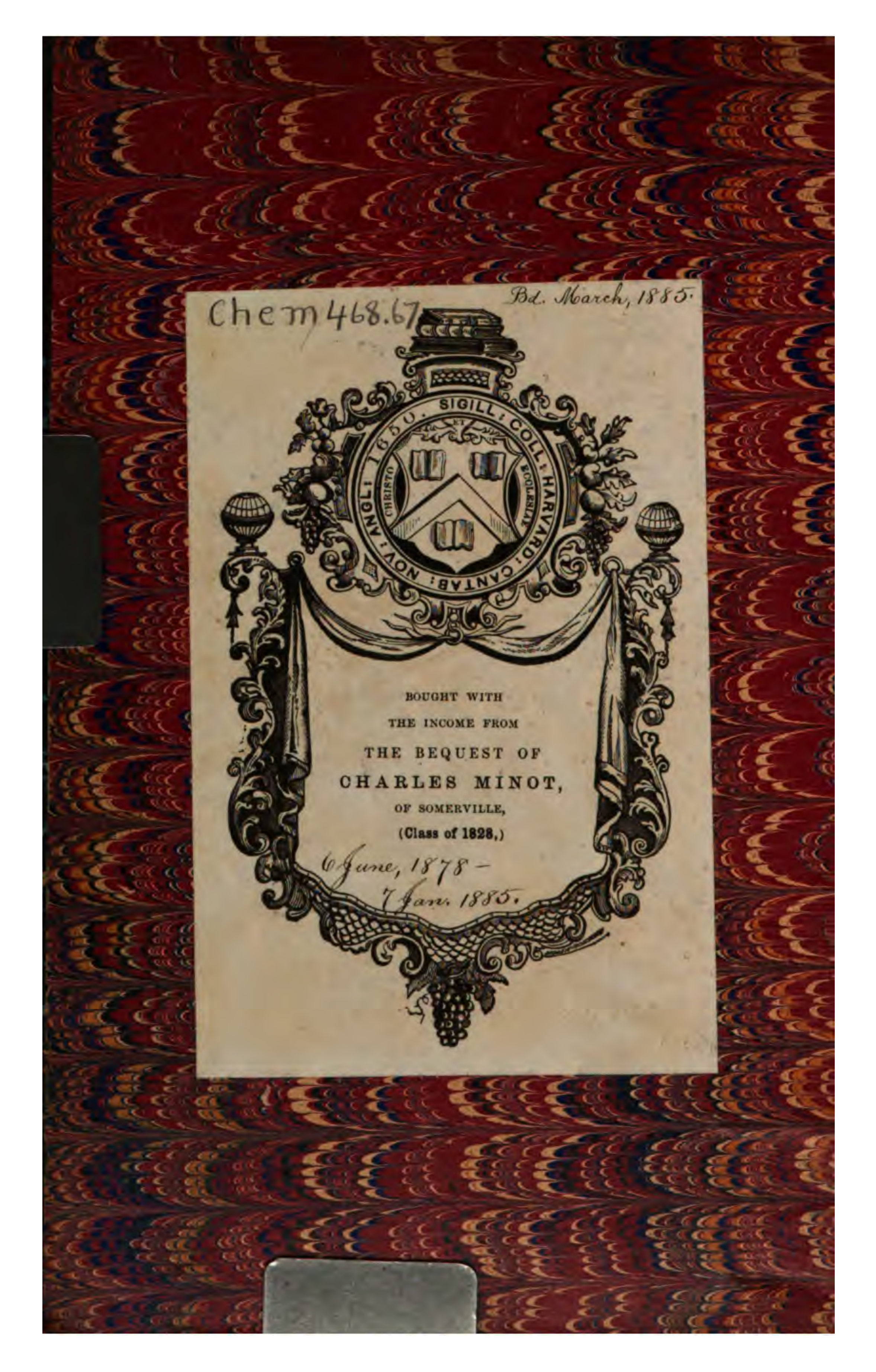


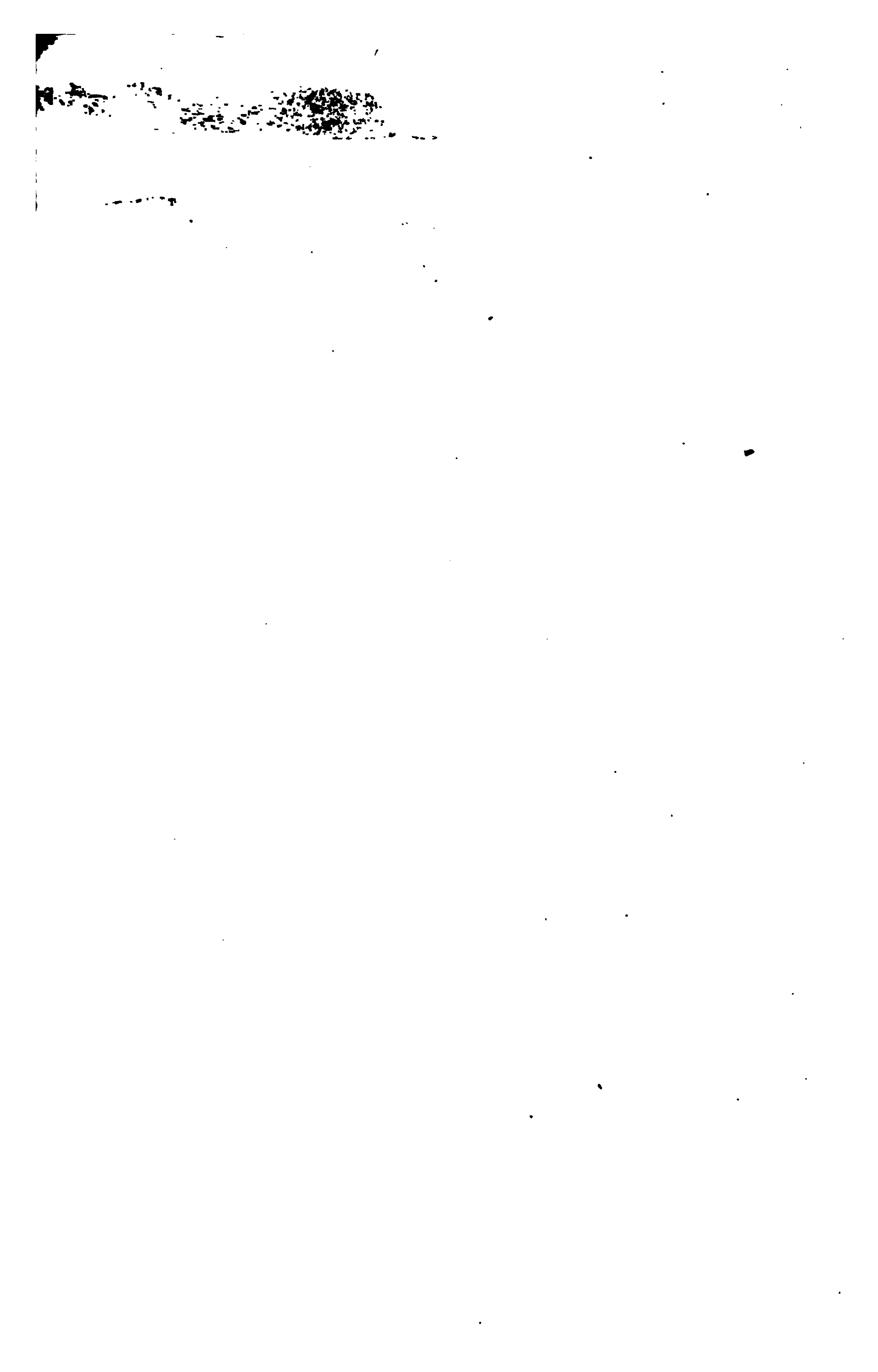



Chem 468.67
Bd. March, 1885.
SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
CHARLES MINOT,
OF SOMERVILLE,
(Class of 1828,)
6 June, 1878 -
7 Jan. 1885.





Chem 468.67
Bd. March, 1885.
SIGILL : COLL : HARVARD : CANTAB : NOV : ANGL : 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
CHARLES MINOT,
OF SOMERVILLE,
(Class of 1828,)
6 June, 1878 -
7 Jan. 1885.





Lehrbuch

der

Organischen Chemie.

Von

Dr. Aug. Kékulé,

o. Professor der Chemie in Bonn.

Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Dritter Band.

Erste Lieferung.

Erlangen.

Verlag von Ferdinand Enke.

1867.



Lehrbuch

der

Organischen Chemie

oder der

Chemie der Kohlenstoffverbindungen

von

Dr. Aug. Kekulé,
Professor der Chemie an der Universität zu Bonn.

Fortgesetzt unter Mitwirkung

von

Dr. R. Anschütz und **Dr. G. Schultz**
Privatdocent in Bonn. Privatdocent in Strassburg.

Dritter Band.

Stuttgart.
Verlag von Ferdinand Enke.
1882.

Druck von Gebrüder Kröner in Stuttgart.

Vorwort.

Nach Beendigung der ersten Lieferung des vorliegenden dritten Bandes ist eine lange Unterbrechung im Erscheinen dieses Lehrbuches eingetreten, und es ist mir vor kurzem erst wieder möglich geworden das Werk weiterzuführen.

Da meine Berufsgeschäfte mir auch jetzt zu literarischen Arbeiten wenig Zeit lassen, habe ich es für nothwendig gehalten, jüngere Kräfte zur Mitwirkung heranzuziehen, und ich glaube in den Privatdocenten Dr. R. Anschütz in Bonn und Dr. G. Schultz in Strassburg geeignete Mitarbeiter gefunden zu haben.

Seit dem Erscheinen der letzten der früher veröffentlichten Lieferungen im Jahr 1867 hat nun gerade derjenige Theil der Chemie, der die sogenannten aromatischen Substanzen behandelt, die allergrössten Fortschritte gemacht, und es haben sich namentlich unsere Kenntnisse in Betreff der Isomerieverhältnisse dieser Körper sehr wesentlich erweitert. Während man früher nur eine verhältnissmässig kleine Anzahl von Benzolderivaten durch einfache Umwandlungen ineinander überführen und so zu Reihen zusammengehöriger Verbindungen zusammenstellen konnte, ist jetzt für eine ungemein grosse Anzahl von aromatischen Verbindungen die Zusammengehörigkeit experimentell nachgewiesen. Während man damals keine auch nur einigermassen sichere Anhaltspunkte zur Ermittlung der relativen Orte besass, an welchen die Vertretung anzunehmen sei, sind inzwischen Betrachtungsgrundlagen aufgefunden worden, auf welche sogenannte Ortsbestimmungen mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit begründet werden können.

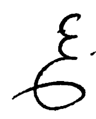
Dieser Fortschritte wegen konnte in den neuen Lieferungen nicht überall, und vielfach nicht in genügender Weise, auf früher schon besprochene Substanzen verwiesen werden, und es sind desshalb gerade diejenigen Betrachtungen, welche sich auf die Constitu-

tion beziehen, mit besonderer Ausführlichkeit gegeben. Bei Vergleichung der in den neuen Lieferungen abgehandelten Substanzen mit früher beschriebenen ist ausserdem zu berücksichtigen, dass die Nomenklatur, namentlich die der isomeren Diderivate des Benzols, in der Zwischenzeit insofern eine wesentliche Aenderung erfahren hat, als man jetzt nahezu alle Körper, die früher Paraderivate genannt wurden, als Metaderivate bezeichnet, während man andrerseits nahezu alle früher als Orthoderivate bezeichnete Substanzen jetzt Paraderivate nennt.

In den neu erschienenen Lieferungen haben wir uns in Bezug auf Bezeichnung der Diderivate des Benzols der jetzt fast allgemein gebräuchlichen Nomenklatur angeschlossen.

Bonn, 4. August 1882.

Aug. Kekulé.



Inhaltsverzeichniss.

Dritter Band.

Seite

Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoffe: C_nH_{2n-6}; Phenole . . . 1
Monoxylderivate; einatomige Phenole 4
Charakter, Metamorphosen etc. 5
Phenol 12
Phenyläther 19
Rosolsäure 19
Substitutionsproducte des Phenols 22
Nitroderivate des Phenols 37
Amidoderivate des Phenols 58
Azoderivate des Phenols 65
Diazoderivate des Phenols 66
Aetherarten des Phenols; Anisole 70
Substituirte Anisole 74
Amidoderivate der Anisole, Anisidine 79
Diazoderivate der Anisole 81
Homologe des Phenols 82
Kresol 86
Phloröl, Xylylphenol 89
Thymol 90
Dihydroxylderivate; zweiatomige Phenole 92
Hydrochinon, Chinon und Derivate 96
Brenzcatechin 121
Resorcin 126
Umbelliferon 128
Homologe Dihydroxylderivate 130
Orcin 134
Betaorcin 140
Homobrenzcatechin 141
Aetherarten der zweiatomigen Phenole 142
Guajacol, Kreosol, Veratrol 142
Homologe des Chinons (Phloron, Thymoïl) 146

Seite
Trihydroxylderivate; dreiatomige Phenole 150
Pyrogallussäure 153
Oxychinon 157
Phloroglucin 157
Producte der Einwirkung von unterchloriger Säure und von chloriger Säure auf Benzol 161
Phenose 162
Phenomalsäure, Phenakonsäure 164
Sulfoderivate der Kohlenwasserstoffe und Phenole. Allgemeine Betrachtungen 167
Thiobenzolsäure, Dithiobenzolsäure, Disulfanilsäure . . 172
Sulfoderivate der Kohlenwasserstoffe 175
Uebersicht der Sulfoderivate 175
Sulfoderivate des Benzols 187
Substituirte Sulfoderivate des Benzols, etc. 202
Sulfoderivate des Toluols 217
Sulfoderivate des Xylols und Aethylbenzols 223
Sulfoderivate des Cumols, Pseudocumols, Mesitylens . . 225
Sulfoderivate des Cymols 227
Sulfosäuren der Phenole. Allgemeine Betrachtungen 227
Sulfosäuren der Monohydroxylderivate 228
Sulfosäuren des Phenols 230
Sulfosäuren der Phenoläther 236
Sulfosäuren der homologen Phenole 239
Sulfosäuren der Dihydroxylderivate 241
Sulfosäuren des Hydrochinons etc. 241
Thiochronsäure, Euthiochronsäure 244
Resorcintetrasulfosäure 248
Orcindisulfosäure 249
Sulfosäuren der Trihydroxylderivate, etc. (Pyrogallussäure, Phloroglucin, Phenose) 249
Derivate der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe, entstanden durch Metamorphosen der Seitenketten 251
Aromatische Substanzen, entstanden durch Metamorphose von nur einer Seitenkette 252
Primäre aromatische Alkohole: $C_nH_{2n-6}O$ 261
Benzylalkohol: C_7H_8O 264
Säureäther des Benzylalkohols 266
Aether des Benzylalkohols mit Alkoholen und mit Phenolen 275
Benzylamine 277
Benzylanilin 283
Benzylderivate von Säureamiden, Benzylharnstoffe . 284
Benzylphosphine 287
Substitutionsproducte des Benzylalkohols 288
Substitutionsproducte des Benzyl-chlorids, -bromids, -cyanids 290
Aetherarten der substituirten Benzylalkohole . . 296

Seite

Substitutionsproducte der Benzylamine 299
Aromatische Alkohole: $C_8H_{10}O$; Tolylalkohole 302
Aromatische Alkohole: $C_9H_{12}O$; Phenylnormalpropylalkohol 308
Aromatische Alkohole: $C_{10}H_{14}O$; Cuminalkohol 309
Sycocerylalkohol: $C_{18}H_{30}O$ 315
Aromatische Aldehyde: $C_nH_{2n-8}O$ 315
Benzaldehyd: C_7H_6O 319
Verbindungen des Benzaldehyds mit Salzen 325
Benzylenverbindungen: Benzylenchlorid, Benzylenbromid 326
Benzothialdehyde 328
Aether des Benzylenalkohols 330
Ammoniakderivate des Benzaldehyds 331
Hydrobenzamid 333
Benzylenderivate organischer Ammoniakbasen . . 335
Benzylenderivate von Säureamiden 342
Wenig untersuchte Derivate des Benzaldehyds . . . 344
Substitutionsproducte des Benzaldehyds und seiner Derivate 345
Aromatische Aldehyde: C_8H_8O; Tolylaldehyde 353
Cuminaldehyd: $C_{10}H_{12}O$ 355
Einbasische aromatische Säuren: $C_nH_{2n-8}O_2$ 359
Benzoësäure: $C_7H_6O_2$ 381
Salze und Aether der Benzoësäure 392
Benzoylverbindungen: Benzoyl-chlorid, -bromid, -jodid, -fluorid 409
Benzoësäureanhydrid; gemischte Anhydride der Benzoësäure 415
Benzoylsuperoxyd 418
Benzoyl 418
Schwefelderivate der Benzoësäure; Thiobenzoësäure . 419
Amide der Benzoësäure; Benzamid 422
Benzoylderivate von Ammoniakbasen der Fettreihe 426
Benzoylderivate aromatischer Ammoniakbasen . . 429
Benzoylderivate der Amidophenole 436
Benzoylderivate der Amidosäuren: Hippursäure, Ornithursäure 438
Benzoylderivate von Säureamiden 448
Benzoylderivate des Phenylhydrazins und des Diazobenzols 454
Benzoylderivate des Hydroxylamins 455
Benzenylverbindungen 461
Benzotrichlorid, Benzenyltriäthylat, Benzenyltriacetat 467
Thiobenzoylverbindungen: Thiobenzoylsäure, Dithiobenzoësäure 469
Thio-amide der Benzoësäure 470

Seite

Benzimidhydrat, Dibenzimidoxyd, Aether des Benzimidhydrats . . . 473
Benzenyl-amidophenol . . . 475
Benzimido-sulfhydrat und Aether desselben . . 475
Benzenyl-amidobenzolsulfhydrat . . . 476
Benzenyl-amidchloride . . . 477
Benzenyl-imidchloride . . . 478
Benzenyl-imido-amide, Benzamidine . . . 481
Anhydrobasen . . . 485
Benzonitril . . . 488
Benzo-isonitril, Kyaphenin . . . 492
Substitutionsproducte der Benzoësäure . . . 495
A. Halogensubstituirte Benzoësäuren . . . 501
Chlorbenzoësäuren . . . 503
Brombenzoësäuren . . . 521
Chlor-brombenzoësäuren . . . 533
Jodbenzoësäuren . . . 534
Fluorbenzoësäuren . . . 536
B. Nitrosubstitutionsproducte . . . 537
Nitrobenzoësäuren . . . 537
Nitro-chlorbenzoësäuren . . . 561
Nitro-brombenzoësäuren . . . 566
Nitro-jodbenzoësäuren . . . 571
C. Amidoverbindungen . . . 572
Monoamidobenzoësäuren und Abkömmlinge . . . 573
Diamidobenzoësäuren . . . 607
Triamidobenzoësäure . . . 615
Amido-chlorbenzoësäuren . . . 616
Amido-brombenzoësäuren . . . 617
Amido-jodbenzoësäuren . . . 620
Nitro-amidobenzoësäuren . . . 621
D. Azoderivate der Benzoësäure . . . 632
Azobenzol-monocarbonsäuren . . . 635
Dicarbonsäuren der Azoderivate des Benzols. Azoxybenzoësäuren . . . 636
Diazoxybenzoësäuren . . . 637
Azobenzoësäuren . . . 638
Substituirte Azobenzoësäuren . . . 641
Hydrazobenzoësäuren . . . 642
E. Diazoderivate der Benzoësäure . . . 643
Diazobenzoësäuren . . . 645
Diazo-amidobenzoësäuren . . . 650
Hydrazinbenzoësäuren . . . 655
F. Sulfoderivate der Benzoësäure . . . 657
Thihydrobenzoësäuren . . . 658
Disulfidbenzoësäuren . . . 660
Sulfobenzidcarbonsäuren . . . 661
Sulfobenzoësäuren . . . 663

Seite
Chlor-sulfobenzoësäuren 675
Brom-sulfobenzoësäuren 678
Nitro-sulfobenzoësäuren 682
Amido-sulfobenzoësäuren 684
Disulfobenzoësäuren 687
G. Benzphosphinsäuren und Benzarsinsäuren . . . 689
Mit der Benzoësäure homologe Säuren 694
Säuren: $C_8H_8O_2$ 697
o-Toluylsäure 698
m-Toluylsäure 701
Chlor-m-toluylsäuren 703
Brom-m-toluylsäuren 704
Nitro-m-toluylsäuren 705
Amido-m-toluylsäuren 707
Sulfo-m-toluylsäuren 708
p-Toluylsäure 710
p-Toluylverbindungen 714
p-Toluenylverbindungen 715
Halogensubstituirte p-Toluylsäuren 717
Nitro-p-toluylsäuren 720
Amido-p-toluylsäuren 722
Sulfo-p-toluylsäuren 724
Phenylessigsäure oder α-Toluylsäure 726
Phenylacetylverbindungen 729
Phenylacetamid 730
Phenylacetursäure 732
Phenyläthenylverbindungen 733
Phenylacetothiamid 733
Phenylacetonitril 739
Halogensubstituirte Phenylessigsäuren 742
Nitrophenylessigsäuren 745
Brom-nitrophenylessigsäuren 749
Amidophenylessigsäuren 750
Oxindol 751
Brom-amidophenylessigsäuren 755
Säuren: $C_9H_{10}O_2$ 758
Dimethylbenzoësäuren 759
Paraxylylsäure 760
Xylylsäure 762
[2, 6]-Dimethylbenzoësäure 766
[2, 5]-Dimethylbenzoësäure 766
Mesitylensäure 768
Halogensubstituirte Mesitylensäuren 772
Nitromesitylensäuren 774
Amidomesitylensäuren 776
Sulfomesitylensäuren 778
Aethylbenzoësäuren, Aethylphenyl-ameisensäuren 781
o-Aethylbenzoësäure 781

Seite

p-Aethylbenzoësäure 782
Methylphenylessigsäuren 783
m-Methylphenylessigsäure 783
p-Methylphenylessigsäure 784
Phenylpropionsäuren 784
Hydrozimmtsäure 785
Bromhydrozimmtsäuren 792
Nitrohydrozimmtsäuren 793
Amidohydrozimmtsäuren und Hydrocarbostyrile . . 797
Hydrocarbostyril 798
Sulfohydrozimmtsäuren 803
Sulfo-bromhydrozimmtsäuren 805
Hydratropasäure 807
Säuren: $C_{10}H_{12}O_2$ 808
Trimethylbenzoësäuren 808
Durylsäure 808
α-Isodurylsäure 810
β-Isodurylsäure 811
Propylbenzoësäuren 811
o-Normalpropylbenzoësäure 811
p-Normalpropylbenzoësäure 811
Cuminsäure 812
Cuminylverbindungen 816
Cuminursäure 819
Cumenylverbindungen 821
Bromcuminsäure 822
Nitrocuminsäuren 823
Amidocuminsäure 825
p-Methylhydrozimmtsäure 828
Methylbenzylessigsäure 828
Säuren: $C_{11}H_{14}O_2$ 831
Diäthylbenzoësäure 831
Cymolcarbonsäure 831
Homocuminsäure 832
Normale Phenylvaleriansäure 833
β-Phenyl-α-äthylpropionsäure 834
Dimethyl-benzylessigsäure-benzyläther 836
Säuren: $C_{12}H_{16}O_2$ 837
p-Propylhydrozimmtsäure 837

Hydroxylderivate des Benzols.

1770. Wenn im Benzol: Θ_6H_6, eins, zwei, oder drei (oder vielleicht auch mehr) Wasserstoffatome durch den Wasserrest: ΘH vertreten werden (vgl. §. 1592.), so entstehen Substanzen, die im Allgemeinen als Hydroxylderivate, oder kürzer als Oxylderivate des Benzols bezeichnet werden können. Der empirischen Formel nach unterscheiden sich diese Substanzen durch 1, 2 oder 3 Sauerstoffatome, die zu der Kohlenstoffgruppe des Benzols hinzutreten.

empirische Formeln:	$\Theta_6H_6\Theta$	$\Theta_6H_6\Theta_2$	$\Theta_6H_6\Theta_3$
rationelle Formeln:	$\Theta_6H_5(\Theta H)$	$\Theta_6H_4(\Theta H)_2$	$\Theta_6H_3(\Theta H)_3$
	Monoxyl-benzol.	Bioxylbenzol.	Trioxylbenzol.

Dass für das Monoxylbenzol nur eine Modification denkbar ist, ergiebt sich aus den früher mitgetheilten Betrachtungen (§. 1602.); ebenso lässt es die Theorie wahrscheinlich erscheinen, dass für das Bioxylbenzol und das Trioxylbenzol je drei verschiedene, isomere Modificationen existiren müssen. (§. 1602.).

Die mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe, also das Methylbenzol (Toluol), die verschiedenen Kohlenwasserstoffe von der Formel: Θ_8H_{10}, etc. (§§. 1607. ff.), erzeugen durch ein-, zwei- oder drei-maligen Eintritt der Gruppe ΘH ganz entsprechende Abkömmlinge, die natürlich mit den eben erwähnten Oxylderivaten des Benzols homolog sind. (§§. 1829. ff.).

1771. Der allgemeine Charakter der in diesem Abschnitte zu besprechenden Substanzen kann leicht aus den eben mitgetheilten Ansichten über ihre Constitution abgeleitet werden.

Bei einer gewissen Anzahl von Metamorphosen erleidet nur die ein- oder mehr-mals vorhandene Gruppe ΘH Veränderung; ihr Wasserstoff wird durch Metalle, oder auch durch zusammengesetzte Gruppen (Radicale) ersetzt; oder die ganze Gruppe wird entzogen und durch Chlor, oder Brom, oder auch durch Wasserstoff vertreten. Die letztere

Reaction namentlich ist von Interesse; sie findet dann statt, wenn Hydroxylderivate des Benzols in Dampfform über erhitzten Zinkstaub geleitet werden; sie scheint, nach Baeyer's Versuchen, sehr allgemein zu sein. Man hat:

Monoxylbenzol (Phenol):	$\Theta_6H_5.\Theta H$	$- \Theta$	$= \Theta_6H_6$	. .	Benzol
Bi-oxylbenzol (z. B. Brenzcatechin):	$\Theta_6H_4.(\Theta H)_2$	$- \Theta_2$	$= \Theta_6H_6$		„
Trioxylbenzol (Pyrogallussäure):	$\Theta_6H_3.(\Theta H)_3$	$- \Theta_3$	$= \Theta_6H_6$		„

Bei anderen Metamorphosen dagegen bleibt die Gruppe ΘH unverändert, während jetzt 1, 2 oder mehr Atome des im Benzolkern befindlichen, also mit Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffs entzogen, und durch andere Elemente oder auch durch zusammengesetzte Gruppen ersetzt werden. Die so entstehenden Abkömmlinge der Oxylderivate des Benzols zeigen, der Natur der Sache nach, mit den früher beschriebenen entsprechenden Abkömmlingen des Benzols selbst eine grosse Aehnlichkeit. Der Wasserstoff kann vertreten werden durch: Chlor, Brom oder Jod, oder auch durch die Nitrogruppe $N\Theta_2$; diese letztere ist dann mannigfacher Umwandlungen fähig, und es können so Amidoderivate, Azoderivate und Diazoderivate erhalten werden. Der Wasserstoff kann ferner ersetzt werden durch den Rest $S\Theta_3H$ der Schwefelsäure, und die so erzeugten Sulfosäuren können wiederum in verschiedener Weise zur Bildung neuer Abkömmlinge Veranlassung geben. Der im Kern befindliche Wasserstoff der Oxylderivate des Benzols ist endlich durch Alkoholradicale vertretbar, man erhält so die mit den Oxylderivaten des Benzols homologen Substanzen, die oben als Hydroxyl-enthaltende Abkömmlinge der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe aufgefasst wurden.

1772. In Bezug auf Bildung der Hydroxylderivate genügen hier wenige Worte, da nur wenige Bildungsweisen allen hierher gehörigen Körpern oder wenigstens einer grossen Anzahl der hier abzuhandelnden Substanzen gemeinsam sind. Es sind hier namentlich zwei Reactionen zu erwähnen, die von theoretischem Gesichtspunkt aus besonderes Interesse bieten. Einerseits der synthetische Aufbau der Hydroxylderivate aus dem Benzol selbst, oder wenigstens aus dem Benzol näher stehenden Abkömmlingen; andrerseits die Bildung der Hydroxylderivate bei Zersetzung aromatischer Oxycarbonsäuren.

A. Synthese. Das Benzol kann nicht direct in Hydroxylderivate umgewandelt, sein Wasserstoff kann also nicht direct durch den Wasserrest ΘH vertreten werden. Auf indirectem Weg dagegen kann diese Vertretung erreicht werden, und zwar auf mehrfache Weise.

1) Sehr allgemein ist folgende Reaction. Der Wasserstoff des Benzols und sehr vieler Benzolderivate kann leicht durch die Nitrogruppe $N\Theta_2$ vertreten werden; diese wird durch Reductionsmittel in die Amidogruppe NH_2 umgewandelt (§. 1653.), welche dann in die Diazogruppe (N=N—) übergeführt werden kann (§. 1743). Werden die so erzeugten

Diazoverbindungen dann durch Wasser zerlegt, so tritt der Wasserrest ΘH an die Stelle der Diazogruppe; man hat also schliesslich, wenn auch auf indirectem Weg, den Wasserstoff des Benzols oder des angewandten Benzolderivats durch Hydroxyl (ΘH) ersetzt.

2) Eine zweite Methode, welche die Umwandlung des Benzols in Monohydroxylbenzol (Phenol) und ebenso die Ueberführung des Phenols in Bihydroxylbenzole gestattet ist in neuester Zeit von Kekulé aufgefunden worden. Sie beruht auf der Zersetzung der Sulfoderivate durch Kalihydrat. Wird z. B. die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzol entstehende Benzolsulfosäure mit Kalihydrat geschmolzen, so entsteht, neben schwefligsaurem Salz, Phenol:

$$\Theta_6H_5.S\Theta_3H + KH\Theta = \Theta_6H_5.\Theta H + S\Theta_3KH$$

Benzolsulfosäure. Phenol. schwefligsaures Kali.

In derselben Weise erzeugen die Monosulfosäuren des Phenols beim Schmelzen mit Kalihydrat die entsprechenden Bihydroxylderivate des Benzols;

$$\Theta_6H_4.\Theta H.S\Theta_3H + KH\Theta = \Theta_6H_4.(\Theta H)_2 + S\Theta_3KH$$

Phenol-sulfosäure. Bihydroxylbenzol (z. B. Brenzcatechin).

3) Die Chlor-, Brom- und Jod-substitutionsproducte des Benzols selbst, und der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe zeigen mit Alkalien, selbst beim Schmelzen, keine doppelte Zersetzung; wenigstens hat man die Bedingungen bis jetzt nicht auffinden können, in welchen eine derartige Zersetzung stattfindet. Wenn aber auf diesem Wege auch keine Umwandlung des Benzols selbst in Hydroxylderivate möglich ist, so kann doch in ganz entsprechender Weise das Monoxylderivat des Benzols in Bioxylderivate umgewandelt werden. Man kann aus Phenol (Monoxylbenzol), indem man seine Brom- und namentlich Jod-substitutionsproducte mit Kali schmilzt die Bihydroxylderivate: Hydrochinon, Resorcin und Brenzcatechin darstellen; man kann auf dieselbe Weise das aus Phenol darstellbare Bijodphenol in Trihydroxylbenzol (Pyrogallussäure) umwandeln.

B. Zersetzung der Oxycarbonsäuren. Gerade so wie die Benzoësäure, die als Carboderivat des Benzols, also als Benzolcarbonsäure angesehen werden kann, in Kohlensäure und Benzol zu zerfallen im Stande ist (§. 1610. III.), so können die der Benzoësäure entsprechenden Oxysäuren sich in Kohlensäure und Hydroxylderivate des Benzols zerlegen. Man hat z. B.:

Benzolcarbonsäure:	$\Theta_6H_5 . \Theta\Theta_2H$ Benzoesäure	$= \Theta\Theta_2 + \Theta_6H_6$	. . . . . Benzol.
Oxybenzol-carbonsäure	$\Theta_6H_4(\Theta H) . \Theta\Theta_2H$ Oxybenzoësäure Para-oxybenzoësäure Salicylsäure	$= \Theta\Theta_2 + \Theta_6H_5(\Theta H)$ Phenol.	. Oxybenzol.
Bioxybenzol-carbonsäure	$\Theta_6H_3(\Theta H)_2 . \Theta\Theta_2H$ Protocatechusäure Oxysalicylsäure Carbohydrochinons.	$= \Theta\Theta_2 + \Theta_6H_4(\Theta H)_2$ z. B. Hydrochinon.	. . Bioxybenzol.
Trioxybenzolcarbonsäure	$\Theta_6H_2(\Theta H)_3 . \Theta\Theta_2H$ Gallussäure	$= \Theta\Theta_2 + \Theta_6H_3(\Theta H)_3$ Pyrogallussäure.	. . Trioxybenzol.

Dass alle im Vorhergehenden erwähnten Reactionen, der Theorie nach, auch auf homologe Substanzen anwendbar sind, bedarf kaum besonderer Erwähnung; sie sind in der That, in einzelnen Fällen wenigstens, auch für homologe Substanzen beobachtet worden.

Die einfachste in dieser Gruppe abzuhandelnde Verbindung, das Monoxylbenzol wird jetzt gewöhnlich als Phenol bezeichnet. Man würde zweckmässig den Begriff dieses Namens weiter ausdehnen, und nicht nur die mit dem Monoxylbenzol homologen Substanzen, sondern auch die Bioxyl- und die Trioxyl-derivate des Benzols, und die mit ihnen homologen Körper, im Allgemeinen Phenole nennen, wie dies einzelne Chemiker schon gethan haben. Die Monoxylderivate, Bioxylderivate und Trioxylderivate könnten dann als einatomige, zweiatomige und dreiatomige Phenole unterschieden werden.

Im Nachstehenden sind zunächst die Monoxylderivate des Benzols und der mit ihm homologen Kohlenwasserstoffe, also die einatomigen Phenole, abgehandelt; zuerst das Phenol selbst, mit allen seinen näheren Abkömmlingen, mit einziger Ausnahme der Sulfoderivate; dann die mit dem Phenol homologen Substanzen. Ein folgendes Kapitel behandelt die isomeren Bioxyl-benzole, ihre Derivate und die mit ihnen homologen Körper; ein weiteres die Trioxylbenzole. Die Beschreibung aller Sulfoderivate bleibt einem späteren Abschnitt vorbehalten (§. 1885).

Monoxylderivate. Einatomige Phenole.

1778. Als Monoxylderivate, oder als einatomige Phenole sind hier diejenigen Substanzen bezeichnet, die sich vom Benzol und den mit ihm homologen Kohlenwasserstoffen in der Weise herleiten, dass ein Wasserstoffatom des allen aromatischen Substanzen gemeinsamen Kerns: Θ_6H_6 durch den Rest ΘH des Wassers vertreten ist. Die Monoxylderivate bilden demnach folgende homologe Reihe:

$\Theta_6 H_5 . \Theta H$ . . Phenol.

$\Theta_7 H_7 . \Theta H$ . . Kresol.

$\Theta_8 H_9 . \Theta H$ . . Xylyl-phenol, Phlorol, etc.

$\Theta_9 H_{11} . \Theta H$ . .

$\Theta_{10} H_{13} . \Theta H$ . . Thymol.

Dass die an das erste Glied der Reihe sich anschliessenden Substanzen mit diesem in verschiedener Weise homolog sein können, ergiebt sich schon aus den früher mitgetheilten Betrachtungen (§§. 1594, 1601, 1607.), und soll später noch ausführlicher besprochen werden. (§§. 1829 ff.) Hier mag zunächst, und zwar am Beispiel des bei weitem bekanntesten Gliedes dieser Gruppe, des Phenols, das allgemeine Verhalten der hierher gehörigen Verbindungen erörtert werden.

1774. Chemischer Charakter und Umwandlungen. Die Metamorphosen des Phenols (und der Phenole überhaupt) zerfallen in zwei wesentlich verschiedene Gruppen. Bei gewissen Reactionen erleidet nur der vom Wasser herrührende Rest ΘH Veränderung; bei andern dagegen bleibt diese Hydroxylgruppe unangegriffen, die Veränderung erfolgt jetzt in dem vom Benzolkern noch vorhandenen Rest: $\Theta_6 H_5$.

I. Metamorphosen durch Veränderung der Hydroxylgruppe.

1) Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe kann durch Metalle, durch Alkoholradicale und auch durch Säureradicale ersetzt werden.

a) Die durch Eintritt von Metallen entstehenden Verbindungen zeigen eine gewisse Analogie mit den Salzen; bei ihrer Bildung spielt also das Phenol gewissermassen die Rolle einer Säure. Sie entstehen entweder durch Einwirkung der Metalle (z. B. Kalium, Natrium), oder durch Einwirkung der Oxydhydrate auf Phenol.

b) Diejenigen Derivate des Phenols bei deren Bildung der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Alkoholradicale ersetzt wird, sind mit den Säureäthern (z. B. Essigäther) oder auch mit den wahren und namentlich den gemischten Aethern (z. B. Aethyl-methyläther) vergleichbar. Sie können nicht durch directe Einwirkung des Phenols auf Alkohole erhalten werden, aber sie bilden sich, wenn eine salzartige Verbindung des Phenols (z. B. Phenolkali) mit den Chloriden, Bromiden oder Jodiden der Alkoholradicale (z. B. Aethyljodid) behandelt wird. Diese ätherartigen Verbindungen des Phenols zeigen insofern eine gewisse Beständigkeit, als sie von Alkalien wenigstens beim Kochen nicht zersetzt werden. Sie zerfallen indess bei Einwirkung von Chlor-Brom-oder Jod-wasserstoffsäure, indem sie das Alkoholradical gegen Wasserstoff austauschen und so Phenol regeneriren. (§. 1818).

Es mag hier schon erwähnt werden, dass die ätherartigen Verbindungen des Phenols isomer sind mit den mit dem Phenol homologen Substanzen, und ferner mit den wahren aromatischen Alkoholen, wie dies gelegentlich der Homologen des Phenols noch ausführlicher erörtert werden wird (§. 1829).

c) Treten Säureradicale an die Stelle des der Hydroxylgruppe zugehörigen Wasserstoffs, so entstehen Substanzen, die ebenfalls mit den Säureäthern verglichen werden können, wenn man dabei das Phenol als eine den Alkoholen ähnliche Substanz ansehen will.

Aetherarten des Phenols mit unorganischen Säuren sind bis jetzt nur wenige bekannt. Die drei Phenoläther der Phosphorsäure entstehen bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid oder von Phosphoroxychlorid (also auch von Phosphorsuperchlorid) auf Phenol:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5.\Theta\\ H.\Theta\\ H.\Theta\end{matrix}\right\}\overset{'''}{P\Theta} \qquad \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5.\Theta\\ \Theta_6H_5.\Theta\\ H.\Theta\end{matrix}\right\}\overset{'''}{P\Theta} \qquad \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5.\Theta\\ \Theta_6H_5.\Theta\\ \Theta_6H_5.\Theta\end{matrix}\right\}\overset{'''}{P\Theta}$$

Monophenolphosphorsäure. Diphenolphosphorsäure. Triphenolphosphorsäure.

Die Phenoläther einbasischer organischer Säuren (z. B. Essigsäurephenol) bilden sich nicht bei Einwirkung der Säurehydrate auf Phenol; sie entstehen dagegen wenn Phenol mit Säurechloriden behandelt wird. Ein Phenoläther der zweiatomigen Glycolsäure ist in entsprechender Weise wie die oben (sub b) besprochenen Aetherarten des Phenols erhalten worden; dadurch nämlich, dass man Phenol-natron mit Monochloressigsäure behandelte, die als das Alkoholchlorid der Glycolsäure angesehen werden kann.

Die Säureäther des Phenols sind verhältnissmässig leicht zersetzbar. Sie zerfallen beim Kochen mit Alkalien und selbst beim Erhitzen mit Wasser in ihre Generatoren. Sie sind also bei diesen Reactionen, und bis zu einem gewissen Grade auch bei Einwirkung auf Salze der doppelten Zersetzung fähig. Behandelt man z. B. einen Phosphorsäureäther des Phenols mit essigsaurem Kali so entsteht Essigsäurephenol, etc. Alle Zersetzungen der Art finden übrigens so statt, dass der mit der Gruppe Θ_6H_5 verbundene Sauerstoff in dem entstehenden Product verbleibt. Man kann also nicht sagen, die Gruppe Θ_6H_5 (das Radical Phenyl der Typentheorie) sei des doppelten Austausches fähig; es ist vielmehr der mit der Gruppe $\Theta_6H_5.\Theta$ verbundene Säurerest der durch s. g. doppelten Austausch entfernt wird. Lässt man z. B. Essigsäure-phenol auf Schwefelwasserstoffkalium einwirken, so entsteht nicht etwa eine dem Phenol entsprechende Schwefelverbindung, neben Essigsäure, sondern vielmehr Phenol und Thiacetsäure. Behandelt man Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium, oder auch Cyankalium mit Essigsäure-phenol,

so wird nicht Phenyl-chlorid, -bromid, -jodid oder Phenylcyanid gebildet (Chlorbenzol, etc.); es findet vielmehr keine Einwirkung statt (Kekulé).

Diese Reactionen zeigen deutlich, dass der Sauerstoff des Phenols mit der Kohlenstoffgruppe des Kerns $ϴ_6H_5$ in sehr fester Bindung steht; ganz ähnlich wie das Chlor, Brom oder Jod in den ersten Substitutionsderivaten des Benzols (vgl. 1625).

2) Behandelt man Phenol mit Phosphorsuperchlorid, oder mit entsprechenden Verbindungen des Broms oder Jods mit Phosphor, so wird der Sauerstoff der Hydroxylgruppe durch Chlor, Brom oder Jod ersetzt; es entsehen Chlor- Brom- oder Jodwasserstoffsäure und gleichzeitig Körper von der Formel: $ϴ_6H_5Cl$, $ϴ_6H_5Br$ oder $ϴ_6H_5J$. Die so erzeugten Producte sind identisch mit den früher beschriebenen Substitutionsderivaten des Benzols: Monochlorbenzol, Monobrombenzol und Monojodbenzol, (vgl. §§. 1628, 1629, 1631); sie sind, wie früher schon erörtert, des doppelten Austausches nicht fähig, verhalten sich also nicht wie Phenylchlorid, etc., sondern vielmehr wie Substitutionsderivate des Benzols.

Es mag hier noch erwähnt werden, dass diese Körper, die nach Bildung und Zusammensetzung (aber nicht nach ihrem Verhalten) als die dem Phenol entsprechenden Aetherarten der Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure angesehen werden könnten, nicht durch Einwirkung dieser Säuren auf Phenol erhalten werden.

3) Leitet man Phenol in Dampfform über erhitzten Zinkstaub, so entsteht Benzol. Der Sauerstoff des Phenols wird also geradezu entzogen; oder die Hydroxylgruppe ϴH wird vielmehr durch Wasserstoff ersetzt (Baeyer).

4) Wird Phenol mit Phosphorsulfid erhitzt, so wird, für einen Theil des Phenols wenigstens, der Sauerstoff geradezu durch Schwefel vertreten; man erhält so Benzolsulfhydrat (§. 1904), neben Benzolsulfid, etc. (Kekulé und Szuch.)

$ϴ_6H_5.ϴH$	$ϴ_6H_5.SH$
Phenol.	Benzolsulfhydrat.

II. Metamorphosen durch Veränderung des Kerns: $ϴ_6H_5$.

Die fünf an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome des Phenols sind noch durch alle die Elemente oder Radicale vertretbar, welche den Wasserstoff des Benzols selbst zu ersetzen im Stande sind.

1) Tritt Chlor, Brom oder Jod an die Stelle eines oder mehrerer dieser Wasserstoffatome, so entstehen wahre Substitutionsproducte. (§. 1783).

Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol werden ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe: $Nϴ_2$ vertreten; man

erhält Nitroderivate des Phenols (§. 1790). Werden diese mit geeigneten Reductionsmitteln behandelt, so bilden sich Amidoderivate (§. 1806). Aus diesen können dann Azoderivate (§. 1814) und Diazoderivate (§. 1815) dargestellt werden.

3) Behandelt man Phenol mit Schwefelsäurehydrat, so wird ein Atom Wasserstoff des Kern's Θ_6H_5 durch den von der Schwefelsäure herrührenden Rest: $S\Theta_3H$ ersetzt; wird rauchende Schwefelsäure angewandt, so werden zwei Wasserstoffatome durch denselben Rest $S\Theta_3H$ vertreten. In beiden Fällen entstehen vom Phenol sich herleitende Sulfosäuren (§. 1936).

4) Der im Kern Θ_6H_5 enthaltene Wasserstoff des Phenols kann auch durch einatomige Alkoholradicale (z. B. Methyl) ersetzt werden. Man erhält so die mit dem Phenol homologen Substanzen, von welchen oben schon die Rede war.

5) Ein Wasserstoffatom des im Phenol enthaltenen Benzolrestes ist durch den Kohlensäurerest: $\Theta\Theta_2H$ vertretbar. Es entsteht so eine dem Phenol entsprechende Carbonsäure, also eine der drei isomeren Oxybenzolcarbonsäuren, und zwar Salicylsäure. Diese interessante Umwandlung ist von Kolbe aufgefunden worden; sie erfolgt, wenn Kohlensäureanhydrid und Natrium gleichzeitig auf Phenol einwirken. Die dem Phenol homologen Substanzen zeigen dasselbe Verhalten. Man hat:

Phenol: $\Theta_6 H_5 .\Theta H + \Theta\Theta_2 = \Theta_6 H_4 .\Theta H.\Theta\Theta_2H$ . . Salicylsäure.

Kresol: $\Theta_7 H_7 .\Theta H + \Theta\Theta_2 = \Theta_7 H_6 .\Theta H.\Theta\Theta_2H$ . . Kresotinsäure.

Thymol: $\Theta_{10}H_{13}.\Theta H + \Theta\Theta_2 = \Theta_{10}H_{12}.\Theta H.\Theta\Theta_2H$ . . Thymotinsäure.

1775. Bildungsweisen. Von den zahlreichen Bildungsweisen des Phenols sind hier nur diejenigen zu erwähnen, die für die Theorie besonderes Interesse darbieten, und die mehr oder weniger allen einatomigen Phenolen gemeinsam sind.

1) Aus Benzol kann nur auf indirectem Weg Phenol erhalten werden, aber in zweierlei Weise. Zunächst so, dass man aus Benzol Nitrobenzol darstellt, dieses in Amidobenzol (Anilin) umwandelt, daraus durch Einwirkung von salpetriger Säure salpetersaures Diazobenzol bereitet, und dieses, oder besser das aus ihm erhaltene schwefelsaure Diazobenzol, durch Kochen mit Wasser zersetzt (vgl. §. 1748. I. 1. 1772).

Ein zweiter Weg wurde ebenfalls §. 1772 schon erwähnt. Man schmilzt ein Salz der bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzol entstehenden Benzolsulfosäure mit Kalihydrat; es bildet sich, neben schwefligsaurem Kali, Phenol.

Es muss hier nochmals daran erinnert werden, dass das Monochlorbenzol, das Monobrombenzol und auch das Monojodbenzol weder beim Erhitzen mit wässrigem oder alkoholischem Kali, noch auch beim Schmelzen mit Kalihydrat Veränderung erleiden, so dass also auf diesem Weg eine Umwandlung des Benzols

in Hydroxylbenzol (Phenol) nicht erreicht werden kann. Auch durch directe Sauerstoff-zufuhr, etwa bei Einwirkung oxydirender Mittel, ist es bis jetzt nicht gelungen das Benzol in Phenol überzuführen.

2) Dass verschiedene der in früheren Abschnitten beschriebenen Benzolderivate, z. B. Nitrobenzol, Amidobenzol (Anilin) und Diazobenzol, auf mehr oder weniger directem Weg in Phenol übergeführt werden können, ergiebt sich aus dem was eben über die Umwandlung des Benzols in Phenol gesagt wurde.

3) Einzelne aromatische Substanzen von complicirterer Zusammensetzung liefern bei glatt verlaufenden Zersetzungen, als hauptsächliches Spaltungsproduct Phenol. So zerfallen z. B. die drei isomeren Oxybenzoësäuren: Salicylsäure, Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure gradeauf in Kohlensäure und in Phenol:

Oxybenzoesäure
Paraoxybenzoesäure: $\Theta_6H_4 . \left\{\begin{matrix}\Theta H \\ \Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. = \Theta\Theta_2 + \Theta_6H_5.\Theta H$. Phenol.
Salicylsäure

Diese Bildungsweise des Phenols ist, wie man sieht, genau die umgekehrte Reaction von der oben erwähnten (§. 1774. 5.) Umwandlung des Phenols in Salicylsäure. Dieselbe Reaction gilt auch für homologe Substanzen; man erhält z. B. aus Phloretinsäure das Phlorol:

Phloretinsäure: $\Theta_8H_8\left\{\begin{matrix}\Theta H \\ \Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. = \Theta\Theta_2 + \Theta_8H_9.\Theta H$. Phlorol.

4) Für die von dem Phenol sich herleitenden Aetherarten, den Phenolmethyläther, z. B. verdient noch eine andere Bildungsweise Erwähnung; diese ätherartige Verbindung des Phenols entsteht durch Spaltung der Anissäure:

$$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta.\Theta H_3 \\ \Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. = \Theta_6H_5.\Theta.\Theta H_3 + \Theta\Theta_2$$

Anissäure. Phenolmethyläther. (Anisol.)

Die Zersetzung ist, wie man sieht, vollständig der oben erwähnten Spaltung der drei Oxybenzoësäuren analog. Aus der Anissäure, welche als die der Paraoxybenzoësäure entsprechende Methoxyl-benzoësäure anzusehen ist, entsteht das dem Hydroxylbenzol (Phenol) entsprechende Methoxyl-benzol (Anisol).

1776. Das Phenol wurde, einzelner Analogieen wegen, häufig mit Substanzen aus der Klasse der Fettkörper verglichen, und zwar bald mit den gewöhnlichen Alkoholen, bald mit den einbasischen Säuren der Essigsäurereihe. Man bezeichnete es bisweilen als Phenylalkohol, bisweilen als Phenylsäure, Phensäure oder Carbolsäure. Gestützt auf diese Analogien betrachtete die Typentheorie das Phenol als die dem Wassertypus zugehörige Verbindung des Radicals Phenyl. Sie legte

ihm die folgende rationelle Formel bei, welche dazu bestimmt war, die Analogie des Phenylalkohols (Phenols) mit dem Aethylalkohol möglichst hervortreten zu lassen.

$\left.\begin{array}{r}\Theta_6H_5\\ H\end{array}\right\}\Theta$	$\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5\\ H\end{array}\right\}\Theta$	$\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{array}\right\}\Theta$
Phenyl-alkohol. (Phenol.)	Aethyl-alkohol.	Essigsäure.

Sie verglich das Phenol vorzugsweise mit den Alkoholen, weil es als dem Wassertypus zugehörige Verbindung eines sauerstofffreien Radicals nicht wohl als Säure angesehen werden konnte.

Es ist nun in früheren Abschnitten schon öfter darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Analogie des Phenols mit den einatomigen Alkoholen aus der Klasse der Fettkörper bei weitem nicht so gross ist, als man bisher gewöhnlich glaubte. Es wurde namentlich hervorgehoben, das dass s. g. Radical Phenyl nicht des doppelten Austausches fähig ist, wie dies die typische Formel auszudrücken scheint. Es wurde speciell gezeigt, dass die aus Phenol darstellbaren Verbindungen Θ_6H_5Cl, Θ_6H_5Br und Θ_6H_5J, die man nach Zusammensetzung und nach Bildung für Phenylchlorid, Phenylbromid und Phenyljodid gehalten und auch als solche bezeichnet hatte, in keinen Bedingungen doppelte Zersetzung zeigen, durch welche Phenol regenerirt werden könnte. Die oben mitgetheilte Uebersicht der für das Phenol am meisten charakteristischen Reactionen und Metamorphosen lässt einzelne weitere Unterschiede deutlich genug hervortreten. Es erscheint indessen nichts destoweniger zweckmässig hier einige der wichtigsten Verschiedenheiten noch besonders zusammenzustellen.

Das Phenol zeigt insofern mit den Alkoholen und den einatomigen Säuren Aehnlichkeit, als in ihm, wie in den erwähnten vom Wassertypus sich herleitenden Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper, der dem Wasserrest $H\Theta$ zugehörige Wasserstoff durch Metalle und auch durch Radicale vertreten werden kann. In Bezug auf Vertretbarkeit dieses Wasserstoffs durch Metalle stellt sich das Phenol zwischen die Alkohole und die Säuren; es nähert sich entschieden den letzteren, insofern es mit Oxyden und Oxydhydraten direct salzartige Verbindungen zu erzeugen im Stande ist, was die Alkohole nicht thun, und insofern seine Substitutionsderivate ausgeprägt sauren Charakter besitzen.

Das Phenol verhält sich auch insofern den einatomigen Alkoholen oder Säuren ähnlich, als bei Einwirkung von Phosphor-chlorid, -bromid, oder -jodid der Wasserrest ΘH durch Chlor, Brom oder Jod ersetzt wird. Die so entstehenden Producte zeigen indess keine Aehnlichkeit mit den Körpern, die durch dieselben Reactionen aus den Alkoholen oder Säuren erhalten werden. Sie sind identisch mit den aus Benzol entstehenden Substitutionsproducten: Monochlorbenzol, Monobrombenzol und Monojodbenzol; sie verhalten sich nicht wie Chloride, sie regeneriren in keinen Bedingungen Phenol und sie zeigen weder mit Wasser, noch mit Alkalien oder mit Salzen, etc. doppelte Zersetzung.

Von den Alkoholen unterscheidet sich das Phenol besonders dadurch, dass es bei Einwirkung oxydirender Substanzen keine einfachen Abkömmlinge zu erzeugen im Stande ist, während die Alkohole leicht durch Verlust von Wasserstoff Aldehyde und dann durch Aufnahme von Sauerstoff Säuren erzeugen.

Ein weiterer Unterschied liegt darin, dass aus Alkoholen leicht Kohlenwas-

serstoffe der Aethylenreihe erhalten werden können, während das Phenol keinen Kohlenwasserstoff von der Formel Θ_6H_4 zu liefern vermag.

Wirkt Chlor auf Alkohole ein, so entsteht zunächst durch Entziehung von Wasserstoff Aldehyd, der dann weiter verändert wird; niemals werden Substitutionsproducte der Alkohole erhalten: das Phenol dagegen erzeugt leicht und ausschliesslich wahre Substitutionsproducte.

Salpetersäure wirkt auf Alkohole entweder oxydirend, oder sie erzeugt in geeigneten Bedingungen Salpetersäure-äther; das Phenol bildet mit Salpetersäure mit grösster Leichtigkeit Substitutionsproducte, d. h. Nitroderivate.

Behandelt man Alkohole mit Schwefelsäure, so werden Aetherarten der Schwefelsäure gebildet; aus Phenol erhält man bei gleicher Behandlung Sulfosäuren.

In Betreff der zuletzt erwähnten Reactionen mag noch bemerkt werden, dass die Producte in Bezug auf empirische Zusammensetzung analog erscheinen, dass sie aber völlig verschiedenes Verhalten zeigen. Bei den Alkoholen aus der Klasse der Fettkörper treten die Reste der Salpetersäure oder Schwefelsäure an die Stelle des typischen, d. h. des an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffs; bei dem Phenol dagegen ersetzen dieselben Reste den an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff des Kerns Θ_6H_5. Z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ N\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta \qquad\qquad \Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ N\Theta_2\end{matrix}\right.$$

Salpetersäure-äthyl. Nitro-phenol.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \overset{''}{S}\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta \atop \left.H\right\}\Theta \qquad\qquad \Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \overset{''}{S}\Theta_2.\Theta H\end{matrix}\right.$$

Aethyl-schwefelsäure. Phenol-sulfosäure.

Die hier zusammengestellten Bemerkungen, die leicht vermehrt werden können, zeigen deutlich, dass das Phenol mit den einatomigen Alkoholen aus der Klasse der Fettkörper nur dann eine gewisse Analogie zeigt, wenn die Metamorphose sich einzig auf den vom Wasser herrührenden Rest ΘH erstreckt, während die mit diesem Rest verbundenen Gruppen unverändert bleiben. Eine Verschiedenheit zeigt sich schon darin, dass viele Reagentien (z. B. Salpetersäure, Schwefelsäure) bei Einwirkung auf wahre Alkohole den Wasserrest ΘH angreifen, während sie beim Phenol die Gruppe ΘH unangegriffen lassen und dafür den Kern Θ_6H_5 verändern. Ein verschiedenes Verhalten wird namentlich stets dann beobachtet, wenn die einwirkenden Reagentien die Radicale der wahren Alkohole, d. h. die mit dem Wasserrest verbundenen Gruppen, verändern; es wird dann stets Wasserstoff entzogen (Aldehyd, Aethylen) und es findet niemals directe Substitution statt; die Phenole verhalten sich umgekehrt; sie erzeugen stets Substitutionsderivate.

Bei diesen fundamentalen Verschiedenheiten ist es jedenfalls geeignet, die Phenole, mit Berthelot *), als besondere Körperklasse zu unterscheiden, und mit einem besonderen Namen zu bezeichnen. Es erscheint ausserdem zweckmäs-

*) Berthelot, Chimie organique fondée sur la Synthèse I. 466.

sig die Verschiedenheit des Verhaltens auch durch verschieden geschriebene Formeln anzudeuten; etwa so, dass man die wahren Alkohole als vom Wassertyp sich herleitende Verbindungen einatomiger Radicale, die Phenole dagegen als den Substitutionsproducten analoge Hydroxylderivate des Benzols darstellt:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2'H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad\qquad \Theta_6H_5 . \Theta H$$

Aethyl-alkohol. Phenol.

Dabei darf jedoch nicht übersehen werden, dass diese Verschiedenheit in der Form der Formeln nur ein conventioneller Ausdruck der thatsächlichen Verschiedenheiten ist, die zwischen beiden Körperklassen stattfinden, und dass die wahren Alkohole auch auf Kohlenwasserstoffe bezogen und als Hydroxylderivate dieser Kohlenwasserstoffe dargestellt werden können.

Die Ursache der Verschiedenheit der Phenole und der wahren Alkohole liegt offenbar darin, dass die Gruppe ΘH in den Alkoholen mit einer offenen Kette, die den Kohlenstoff in einfacher Bindung enthält, in den Phenolen dagegen mit der gechlossenen, und den Kohlenstoff in dichterer Bindung enthaltenden Kette (Θ_6A_6) der aromatischen Substanzen vereinigt ist.

1777. Die mit dem Phenol wirklich homologen Substanzen zeigen in Bezug auf Charakter und Metamorphosen mit dem Phenol selbst die grösste Aehnlichkeit. Man sieht indessen leicht, dass diese Körper ein in mancher Hinsicht vom Phenol abweichendes Verhalten zeigen müssen, weil sie, neben der Hydroxylgruppe, noch andere aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Seitenketten enthalten. Umwandlungen bei welchen diese Seitenketten Veränderung erleiden, können natürlich in entsprechender Weise vom Phenol selbst nicht erwartet werden. (vgl. §§. 1829 ff.).

Auch die mit dem Phenol homologen Substanzen zeigen nicht das Verhalten wahrer Alkohole, und zwar aus denselben Gründen, die oben für das Phenol selbst erörtert wurden. Die mit ihnen isomeren Alkohole der aromatischen Gruppe (der Benzylalkohol, etc.) dagegen zeigen alle für die Alkohole charakteristischen Reactionen, wie dies später ausführlich erörtert werden wird.

1778. Phenol. $\Theta_6H_5 . \Theta H$ *). Das Phenol wurde 1834 von Runge aus Steinkohlentheer dargestellt und Carbolsäure genannt. Laurent erhielt es 1840 zuerst rein, ermittelte seine Zusammensetzung und legte ihm den Namen Phenylhydrat bei. Der Name Phenol rührt von Gerhardt her.

Schon 1832 hatte Reichenbach aus Buchenholztheer eine Substanz von ähnlichen Eigenschaften dargestellt und als „Kreosot" beschrieben. Man hielt lange beide Körper für identisch; neuere Untersuchungen haben aber ergeben, dass das Buchenholztheerkreosot zwar vielleicht kleine Mengen von Phenol enthält, aber jedenfalls seinem Hauptbestandtheile nach davon bestimmt verschieden ist. (vgl. §. 1870).

---

*) Vgl. Runge, Pogg. Ann. XXXI. 69; XXXII. 308; Laurent, Ann. Chem. Pharm. XLIII. 200; Wöhler, ibid. LI. 146. LXVII. 360; Städeler, ibid. LXXVII. 18, 85; Gerhardt, ibid. XLV. 25; Hofmann, LXXV. 356.

Das Phenol ist bis jetzt nicht direct aus Benzol erhalten worden, wohl aber lassen sich einige der im Vorhergehenden beschriebenen einfacheren Benzolabkömmlinge in Phenol überführen. Da diese Reactionen bereits §. 1775. zusammengestellt worden sind, so genügt es hier kurz daran zu erinnern. Das Phenol entsteht nach Hofmann aus Anilin bei Einwirkung von salpetriger Säure; Griess erhielt es aus salpetersaurem Diazobenzol §. 1758. durch Kochen mit Wasser. Kekulé fand vor Kurzem, dass auch die aus Benzol dargestellte Benzolsulfosäure (§. 1909.) durch Schmelzen mit Kalihydrat, neben schwefligsaurem Kali Phenol erzeugt. Das Phenol kann ferner aus vielen aromatischen Substanzen, die bereits das Radical Hydroxyl enthalten, durch Zersetzung hervorgehen: so spalten sich z. B. die isomeren Säuren: Salicylsäure, Paraoxybenzoesäure und Oxybenzoesäure beim Erhitzen in Phenol und Kohlensäure, etc. Es wird endlich als Product der trocknen Destillation aus den verschiedensten organischen Verbindungen gebildet, so findet es sich, wie schon oben erwähnt, namentlich im Steinkohlentheer in grösserer Menge; Berthelot erhielt es beim Durchleiten von Alkoholdampf oder Essigsäuredampf durch ein rothglühendes Rohr. Fertig gebildet findet es sich, wie Städeler gefunden hat, in kleiner Menge im Harn der Menschen, Kühe und Pferde, sowie nach Wöhler spurenweise auch im Castoreum, dessen Geruch vom Phenol herrührt.

Darstellung. Man verfuhr früher in folgender Weise. Der zwischen 150 und 200° siedende Theil der Destillationsproducte des Steinkohlentheers wird mit gesättigter Kalilauge und festem Kalihydrat vermischt, der entstehende Krystallbrei in Wasser gelöst und die Lösung nach dem Abheben des oben aufschwimmenden Oeles mit Salzsäure zersetzt. Das Phenol scheidet sich als Oel ab, das mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und durch wiederholte Destillation gereinigt wird. Das bei 187° bis 188° Uebergehende setzt beim Erkälten auf — 10° das Phenol in Krystallen ab, die bei Luftabschluss von der Mutterlauge getrennt werden müssen.

Nach neueren Angaben von Müller*) wird die Darstellung von reinem Phenol wesentlich abgekürzt, wenn man der fractionirten Destillation eine fractionirte Fällung oder, was dasselbe ist, eine fractionirte Sättigung des rohen Phenols vorausgehen lässt.

Soll aus unreinem Phenol reines Phenol abgeschieden werden, so schüttelt man wiederholt mit zur völligen Lösung unzureichenden Mengen von Natronlauge; die ersten Auszüge enthalten das reinere Phenol, die späteren wesentlich Kresol und Xylylphenol. Die alkalischen Flüssigkeiten müssen dann mit Wasser verdünnt und längere Zeit der Luft ausgesetzt werden, wodurch beigemischte, leicht oxydirbare Körper sich unter Braunfärben verharzen. Aus der filtrirten Flüssigkeit fällt man das Phenol durch Salzsäure und destillirt. Wenn sehr unreines Phenol oder roher Steinkohlentheer verarbeit werden sollen, so behandelt man zweckmässig mit überschüssiger Natronlauge; verdünnt die Lösung mit viel Wasser, um Naphtalin

*) Zeitschr. f. Chemie. 1865. 270; Jahresb. 1865. 520.

abzuscheiden; setzt dann der Luft aus, und filtrirt. Man bestimmt dann an einer Probe der Lösung die zur völligen Ausscheidung der gelösten Phenole nöthige Menge von Säure und berechnet daraus die für die Gesammtflüssigkeit nöthige Säuremenge. Fügt man nun, unter starkem Umrühren, $^1/_6$ oder $^1/_8$ der berechneten Säuremenge zu, so scheiden sich zunächst die durch Oxydation verharzten Substanzen aus, gemengt mit Kresol und Xylylphenol. Ein zweiter Zusatz von wenig Säure fällt wesentlich Kresol; die dritte und letzte Ausfällung liefert fast reines Phenol, welches meist schon nach einmaliger Destillation krystallisirt. Das die Krystallisation sehr erschwerende Wasser wird leicht dadurch entfernt, dass man über das bis nahe zum Sieden erhitzte Phenol einen Strom trockner Luft leitet. Die Krystallisation kann durch Abkühlen und namentlich durch Eintragen einer kleinen Menge krystallisirten Phenols sehr beschleunigt werden.

In neuerer Zeit kommt fast reines und selbst völlig reines (von G. Calvert) Phenol im Handel vor.

Eigenschaften. Das Phenol bildet farblose lange Nadeln von 1,066 sp. Gewicht. Es schmilzt bei 37° — 37°,5 (Gräbe, 41° — 42° Caro) und siedet bei 183° (corr. Gräbe, 184° corr. Caro). Es hat einen eigenthümlichen Geruch und brennend ätzenden Geschmack. Im völlig reinen Zustande hält es sich an der Luft unverändert, das im Handel vorkommende nimmt indessen gewöhnlich begierig Feuchtigkeit aus der Luft auf und zerfliesst. Es löst sich bei 20° in 20 Th. Wasser, in Essigsäure ist es leichter löslich, Alkohol und Aether lösen es in jedem Verhältniss. In höherer Temperatur lässt es sich entzünden und brennt mit russender Flamme. Das Phenol wirkt fäulnisswidrig, coagulirt Eiweiss und ist für Pflanzen und Thiere ein starkes Gift.

Nach Calvert*) bildet das Phenol mit Wasser ein krystallisirtes Hydrat von der Formel $\Theta_6H_6\Theta + {}^1/_2\ H_2\Theta$. Man erhält nach ihm diese Verbindung, wenn man 4 Th. Phenol mit 1 Th. Wasser gut umschüttelt und das Gemenge auf 4° abkühlt; sie bildet sechsseitige Prismen, die bei 16° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind.

Zersetzungen. Beim Durchleiten von Phenoldampf durch ein zum Rothglühen erhitztes Rohr wird eine kleine Menge Naphtalin erzeugt, während der grösste Theil des Phenols unverändert bleibt. Mit Chlor oder Brom und unter geeigneten Bedingungen auch mit Jod bilden sich Substitutionsproducte. Salpetersäure erzeugt Nitrosubstitutionsproducte. Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure entstehen Anfangs Chlorsubstitutionsproducte, später Chloranil (§. 1852). Phosphorpentachlorid verwandelt das Phenol in Monochlorbenzol (§. 1628) und Phosphorsäure-Phenyläther (§. 1779); Bromphosphor oder Jodphosphor erzeugen Brom- oder Jodbenzol. Die so erzeugten Substitutionsproducte sind identisch mit den direct aus Benzol dargestellten. Destillirt man Phenol mit Phos-

*) Calvert, Chem. Soc. J. XVIII. 68. Zeitschr. f. Chem. 1865. 530.

phorsulfid so erhält man Benzolsulfhydrat, Benzolsulfid, Benzolbisulfid (vgl. §§. 1899, 1904.) und gleichzeitig schwefelhaltige Verbindungen, die offenbar dem Phenolphosphorsäureäther analog sind (Kekulé und Szuch.) Schwefelsäure bildet mit Phenol Phenolsulfosäure §. 1936. oder Phenoldisulfosäure §. 1941. Beim Einleiten von Cyansäuredampf in Phenol entsteht allophansaures Phenol (§. 1780.). Kalium oder Natrium lösen sich unter Wasserstoffentwicklung in Phenol und erzeugen Phenolkali oder Phenolnatron. Durch gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Natrium liefert das Phenol Salicylsäure. (vgl. §. 1774. 5).

Der dem Hydroxyl zugehörige Wasserstoff des Phenols kann gegen Metalle und zusammengesetzte Radicale ausgetauscht werden. Es entstehen so salzartige Verbindungen, die leicht zersetzbar sind, und den zusammengesetzten Aethern ähnliche Substanzen. Die Aetherarten mit Alkoholradicalen sind durch besondere Beständigkeit charakterisirt und desshalb später beschrieben (§§. 1817 ff.).

Phenolkali. $\Theta_6H_5\Theta K$. Kalium löst sich in gelinde erwärmtem Phenol unter Wasserstoffentwicklung auf; beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer farblosen Krystallmasse von Phenolkali. Dieselbe Verbindung bildet sich beim Erhitzen von Phenol mit der entsprechenden Menge Kalihydrat. Sie krystallisirt aus warmer concentrirter Lösung in feinen weissen Nadeln, die in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind. Bei Einwirkung von Monochloressigsäure erzeugt sie Phenoxacetsäure, (Glycolsäurephenol. §. 1780).

Nach Angaben von Calvert*) soll die beim Zusammenbringen von Phenol mit möglichst concentrirter Kalilauge entstehende feste Masse bei wiederholtem Auspressen zwischen Fliesspapier das Alkali abgeben und krystallisirtes Phenolhydrat $\Theta_6H_5\Theta H + {}^1/_2H_2\Theta$ hinterlassen.

Phenolnatron wird wie die Kaliverbindung dargestellt, der es völlig gleicht. In Wasser ist es noch leichter löslich. Phenolbaryt entsteht beim Kochen von Barytwasser mit überschüssigem Phenol. Aus der im leeren Raume eingedampften Lösung scheidet sich die Verbindung in krystallinischen Krusten ab.

Phenolkalk. Phenol bildet, wie es scheint, verschiedene Verbindungen mit Kalk. Beim Schütteln von Kalkmilch mit überschüssigem Phenol entsteht ein in Wasser lösliches Salz, das schon durch Kohlensäure leicht zersetzt wird. Durch Behandlung von Phenol mit überschüssiger Kalkmilch bildet sich eine in Wasser lösliche basische Kalkverbindung, die wahrscheinlich $3\,\Theta a\Theta$ auf $2\,\Theta_6H_6\Theta$ enthält. Wird eine wässrige Lösung dieses Salzes längere Zeit gekocht, so entweicht Phenol und es scheidet sich eine noch basischere Verbindung ab. Beim Vermischen einer concentrirten Lösung des basischen Salzes mit Alkohol fällt ein noch basischeres Salz aus, vielleicht dasselbe, das durch Kochen der wässrigen Lösung erzeugt wird. Phenolbleioxyd. Nach den Versuchen von Runge und Laurent kann sich Phenol in verschiedenen Verhältnissen mit Bleioxyd verbinden. Setzt man zu einer alkoholischen Phenollösung tropfenweise so lange Bleiessig, als sich der entstehende Niederschlag wieder auflöst, und überlässt die Lösung dem frei-

*) Zeitschr. f. Chem. 1865. 531.

willigen Verdunsten, so trennt sie sich in zwei Schichten, von denen die obere eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd in Wasser ist, während die untere vielleicht das neutrale Salz darstellt. Sie wird von Alkohol unverändert gelöst, Wasser zersetzt sie in Phenol und basisches Salz. Nach Calvert löst Phenol sowie auch Phenolhydrat in der Wärme Bleioxyd unter Erzeugung einer festen Verbindung: $\Theta_6H_6\Theta$, $Pb\Theta$, der durch siedendes Wasser das meiste Phenol entzogen werden kann.

1779. **Säure-aether des Phenols.** Als sauren Phenyläther der Schwefelsäure, als Phenylschwefelsäure, sieht man gewöhnlich das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol an; es ist, wie später gezeigt werden soll, eine Sulfosäure und soll als Phenolmonosulfosäure beschrieben werden. §. 1936.

Phosphorsäure-phenol. Die dreibasische Phosphorsäure kann drei verschiedene Phenoläther erzeugen:

$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5.\Theta\\H.\Theta\\H.\Theta\end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime\prime}{P}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5.\Theta\\\Theta_6H_5.\Theta\\H.\Theta\end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime\prime}{P}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5.\Theta\\\Theta_6H_5.\Theta\\\Theta_6H_5.\Theta\end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime\prime}{P}\Theta$
Monophenol-phosphorsäure	Diphenol-phosphorsäure	Triphenol-phosphorsäure (Phosphorsäure-phenol.)

oder, in der von der Typentheorie gewöhnlich gebrauchten Schreibweise:

$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P}\Theta\\(\Theta_6H_5).H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P}\Theta\\(\Theta_6H_5)_2.H\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P}\Theta\\(\Theta_6H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta.$
Phenyl-phosphorsäure	Diphenyl-phosphorsäure.	Phosphorsäure-phenyläther.

Das Phosphorsäure-phenol erhielten Williamson und Scrugham *) durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Phenol. Die Monophenolphosphorsäure will Church dargestellt haben; nähere Angaben liegen nicht vor. Müller erhielt sie bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Phenol. Rembold untersuchte, bei weiterer Verfolgung einer von Hlasiwetz und Grabowsky gemachten Beobachtung, die so dargestellte Monophenolphosphorsäure näher; er zeigte, dass gleichzeitig Diphenolphosphorsäure gebildet wird. Nach Angaben von Watts entsteht die Diphenolphosphorsäure auch bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Phenol.

Da diese Reaction für Phenol, welches aus Salicylsäure dargestellt war, beobachtet wurde, so glaubt Watts schliessen zu dürfen, das so dargestellte Phenol sei von dem gewöhnlichen Phenol verschieden. Die Verschiedenheit der

---

*) Williamson u. Scrugham, Ann. Chem. Pharm. XCII. 316; Church, Proc. R. Soc. XIII. 520; Müller, Jahresb. 1865. 530; Hlasiwetz u. Grabowsky, Ann. Chem. Pharm. CXXXIX. 94; Rembold, Zeitschr. f. Chem. 1866. 651; Watts, Dictionary of Chemistry. IV. 594.

durch Phosphorchlorid entstehenden Producte erklärt sich leicht durch Anwesenheit einer geringen Menge von Wasser.

Triphenolphosphorsäure, Phosphorsäure-phenol: $(\Theta_6H_5)_3.\Theta_3.\overset{'''}{P}\Theta$; entsteht neben Monochlorbenzol bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Phenol. Zu seiner Darstellung trägt man in Phenol so lange Phosphorsuperchlorid ein als noch Erwärmung stattfindet, erwärmt einige Zeit, wäscht das Product mit Kalilauge und rectificirt das darin unlösliche Oel. Bei 136° destillirt Phenylchlorür (Monochlorbenzol) und erst über 360° das Phosphorsäure-phenol. Es stellt anfangs ein dickflüssiges, gelbliches Liquidium dar, das bald zu einer fast farblosen Krystallmasse erstarrt. Von Alkohol und Aether wird es leicht gelöst, in Wasser oder kalter Kalilauge ist es unlöslich. Mit Salpetersäure erzeugt es ein krystallisirbares Nitroproduct, das mit Basen Verbindungen eingeht. Es zeigt doppelte Zersetzung; giebt wenigstens mit essigsaurem Kali Essigsäure-Phenyläther, etc.

Monophenolphosphorsäure: $(\Theta_6H_5)H_2.\Theta_3.\overset{'''}{P}\Theta$. und Diphenolphosphorsäure $(\Theta_6H_5)_2H.\Theta_3.\overset{'''}{P}\Theta$. Trägt man in geschmolzenes Phenol Phosphorsäureanhydrid ein, so löst sich dasselbe allmälig auf und es entsteht schliesslich ein dickflüssiger Syrup. Dabei wird, offenbar je nach den Mengenverhältnissen der angewandten Materialien, bald Monophenolphosphorsäure, bald Diphenolphosphorsäure in überwiegender Menge gebildet. Man lässt 24 Stunden bei etwa 40° stehen, verdünnt mit Wasser, filtrirt wenn nöthig, und stellt Salze dar. Die Trennung der gleichzeitig erzeugten Säuren ist schwer; die Monophenolphosphorsäure erhält man am leichtesten durch Krystallisation der Kupfersalze; die Diphenolphosphorsäure erhielt Rembold nur zufällig rein, durch Darstellung der Barytsalze, oder der Silbersalze. Die Monophenolphosphorsäure, aus dem Kupfersalz dargestellt, scheidet sich aus der zum Syrup eingedampften Lösung in farblosen Krystallen aus. Sie ist offenbar zweibasisch; Rembold erhielt indessen nur Salze mit ein Aeq. Metall; vielleicht weil die neutralen Salze wenig löslich sind.

Das Natronsalz ist krystallinisch, aber sehr zerfliesslich; auch das Kalisalz ist sehr löslich und krystallisirt nur langsam in kleinen Schuppen. Beide sind nicht analysirt. Das Barytsalz bildet feine, zu Warzen verwachsene Nädelchen; das Kalksalz dünne Nadeln, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Das Kupfersalz ist in Wasser sehr schwer löslich, es bildet grünlich-blaue, schön glänzende Blättchen. (Rembold.)

Nach Müller's Angaben sind die meisten Salze der Phenolphosphorsäure deutlich krystallisirbar und bei 40°—60° löslicher als bei höherer Temperatur. Das Bleisalz ist ein weisser, krystallinischer, das Silbersalz ein flockiger, sich rasch bräunender Niederschlag.

Die Diphenolphosphorsäure bildet, nach Watts, ein krystallinisches Pulver; sie erzeugt ein gut krystallisirendes Natronsalz.

Rembold erhielt, wie oben schon erwähnt, als zufällige Producte einzelner Darstellungen, den diphenolphosphorsauren Baryt als zu Warzen gruppirte Nadeln, und ebenso das diphenolphosphorsaure Silber als körnige Krystalldrusen.

1780. Essigsäurephenol: $\Theta_6H_5.\Theta.\Theta_2H_3\Theta$ *) entsteht beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Phosphorsäurephenyläther mit essigsaurem Kali (Scrugham); oder bei Einwirkung von Chloracetyl auf Phenol (Cahours, Lauth). Zu seiner Darstellung mischt man am besten Phenol mit schwach überschüssigem Acetylchlorid, hält einige Stunden in einem aufsteigenden Destillirapparat in gelindem Sieden und destillirt dann ab.

Er stellt eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit dar, die bei 190° siedet und von kochender Kalilauge leicht zersetzt wird. Beim Erhitzen mit Anilin bildet sich Acetanilid (§. 1670) und Phenol. (Lauth). Mit Schwefelwasserstoffkalium in alkoholischer Lösung erzeugt es Phenol und Thiacetsäure (Kekulé **).) Oenanthylsäurephenol (Siedpunkt 275°—280°) Caprylsäurephenol (Siedpunkt 300°) und Pelargonsäurephenol hat Cahours auf dieselbe Weise durch Einwirkung der betreffenden Säurechloride auf Phenol erhalten.

Phenolglycolsäure, Phenyloxacetsäure: $\Theta_8H_8\Theta_3 = \Theta_6H_5.\Theta.\Theta_2H_2\Theta.\Theta H$ ***). Diese mit Anissäure isomere Verbindung entsteht aus Natriumphenylat und Monochloressigsäure bei längerem Erhitzen auf 150°. Man löst das Product in Wasser und säuert mit Salzsäure an, wodurch die Phenoxacetsäure als braune ölartige Flüssigkeit ausfällt, die durch wiederholtes Lösen in lauwarmem Wasser und Verdunstenlassen gereinigt wird. Sie krystallisirt leicht in langen, seideglänzenden Nadeln, die sich in etwa 100 Th. Wasser lösen und in heissem Wasser zu einem schweren Oel schmelzen.

Das Natronsalz: $\Theta_8H_7Na\Theta_3 + {}^1/_2\ H_2\Theta$ krystallisirt aus absolutem Alkohol in feinen Nadeln; das schwer lösliche Silbersalz: $\Theta_8H_7Ag\Theta_3$ schiesst aus heisser wässeriger Lösung in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln an; das Barytsalz: $2[\Theta_8H_7\Theta_3]\overset{\prime\prime}{Ba} + 3H_2\Theta$ stellt grosse, dünne Blätter dar.

Allophansäurephenol: $\Theta_6H_5.\Theta.N_2H_3(\overset{\prime\prime}{\Theta\Theta})_2$, erhielt Tuttle ****) durch Einleiten von Cyansäuredämpfen in völlig wasserfreies Phenol, und Krystallisiren der teigartigen Masse aus heissem Alkohol. Der Aether bildet fettig anzufühlende Krystalle, welche geruch- und geschmacklos und unlöslich in kaltem Wasser sind. Er zerfällt unter 150° in Phenol und Cyanursäure; mit alkoholischem Kali liefert er in der Kälte allophansaures Kali, mit Barytwasser allophansauren Baryt.

---

*) Scrugham, Ann. Chem. Pharm. XCII 316. Cahours, ibid XCII 316. Lauth, Bull. soc. chim. 1865. [2]. III. 164.

**) Unveröffentl. Untersuch.

***) Heintz, Jahresb. 1859, 361.

****) Tuttle, ibid. 1857. 451.

1781. Phenyläther, Benzoloxyd: $\Theta_{12}H_{10}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\ \Theta_6H_5\end{matrix}\right\}\Theta$. Wenn im Phenol der dem Hydroxyl zugehörige Wasserstoff durch den Benzolrest Θ_6H_5 vertreten wird, so entsteht ein Körper, der auch als zwei Benzolmolecüle angesehen werden kann, die dadurch zu einem Molecül vereinigt sind, dass zwei, den verschiedenen Benzolen zugehörige Wasserstoffatome durch ein Atom Sauerstoff vertreten sind. Die Existenz dieser Verbindung ist noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt.

Nach vorläufigen Angaben von Lesimple *) erhält man eine Substanz von dieser Formel, wenn man trockenes Phosphorsäure-phenol (§. 1779.) mit überschüssigem, frisch ausgeglühtem Aetzkalk destillirt, das butterartige Destillat auspresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet kleine, farblose Kryställchen, die bei 80° schmelzen und bei 51° wieder erstarren.

Limpricht **) beschreibt als Phenyläther ein bei 260° siedendes Oel, welches er, mit List, bei trockener Destillation des benzoesauren Kupfers neben andern Producten in geringer Menge erhalten hatte. Die so dargestellte Verbindung ist, aller Wahrscheinlichkeit nach, ein Derivat des Diphenyls, wahrscheinlich Monohydroxyl-diphenyl: $\Theta_6H_5.\Theta_6H_4.\Theta H$; sie liefert bei Einwirkung von Schwefelsäure, neben einer Sulfosäure, einen Kohlenwasserstoff, den Fittig als Diphenyl erkannt hat. (vgl. Diphenyl-derivate).

Die Isomerie des Monohydroxyldiphenyls mit dem wahren Benzoloxyd (Phenyloxyd, Phenyläther) ist leicht verständlich. Im Hydroxyldiphenyl stehen, wie im Diphenyl selbst, die beiden Benzolreste durch Kohlenstoffaffinitäten in Verbindung und die Hydroxylgruppe befindet sich in einem dieser beiden Benzolreste. Im Benzoloxyd (Phenyläther) dagegen sind die beiden Benzolreste nur durch Sauerstoff verbunden, der Sauerstoff steht also gleichzeitig mit beiden Benzolresten in Verbindung.

1782. Rosolsäure ***). Man bezeichnet als Rosolsäure ein rothgefärb-

---

*) Ann. Chem. Pharm. CXXXVIII. 375.

**) List und Limpricht. Ann. Chem. Pharm. XC. 209; Limpricht. Lehrb. der org. Chem. 713.

***) Runge. Berzelius Jahresb. XV. 423; Tschelnitz. Jahresb. 1857. 447; A. Smith. ibid. 1857. 448; H. Müller. ibid. 1858. 458; Dusart. ibid. 1858. 460; Jourdin. ibid. 1861. 943; Fol. ibid. 1862. 697; Binder. Repert. chim. appliquée. 1863. 56; Kolbe und Schmitt. Ann. Chem. Pharm. CXIX. 169: Guinon, Marnas, Bonnet. [Rep. Chim. appl. 1862. 450. Schützenberger und Sengenwald. Jahresb. 1862. 413: Körner. Ann. Chem. Pharm. CXXXVII. 203; Wanklyn und Caro. Zeitschr. f. Chem. 1866. 511. Caro, ibid. 1866. 563.; Breitenlohner. Jahresber. 1861, 942; Roth, ibid. 1865. 860; Dullo. Wagner's Jahresb. d. t. Ch. 1865. 624); vgl. ferner: Oppler, Theorie und Anwendung von Anilin in Färberei, etc. [Berlin. 1866.] S. 335 u. f.

tes Umwandlungsproduct des Phenols, dessen Formel noch nicht aufgeklärt ist. Vielleicht sind sogar die als Rosolsäure bezeichneten Substanzen, je nach den zu ihrer Darstellung angewandten Methoden, völlig verschiedene Körper.

Die ersten Beobachtungen über die Rosolsäure rühren von Runge her (1834). Zur Reinigung des Phenols (Carbolsäure) wurde Steinkohlentheer (12 Th.) mit Kalk (2 Th.) und Wasser (50 Th.) geschüttelt, die nach einiger Zeit filtrirte Lösung durch Salzsäure zersetzt und die als braunes Oel ausfallende rohe Carbolsäure mit Wasser destillirt. Der Rückstand der Retorte ist eine schwarze, zähe Masse. Man löst in Alkohol und setzt Kalkmilch zu; es entsteht eine rosenrothe Lösung von rosolsaurem Kalk und eine braune Fällung von brunolsaurem Kalk. Die Rosolsäure wird aus der Lösung des Kalksalzes durch Essigsäure abgeschieden und durch öftere Wiederholung desselben Verfahrens gereinigt. Sie bleibt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung als harte, glasartige, orangerothe Masse. 1857 untersuchte Tschelnitz eine intensiv rothgefärbte Masse, die sich bei mehrmonatlichem Stehen von rohem Steinkohlentheeröl mit Kalkmilch gebildet hatte. Er verfuhr im Allgemeinen wie Runge und erhielt die Rosolsäure als orangerothe, harzartige Masse, die beim Erwärmen weich wird und sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst. Die Salze sind in Wasser löslich; die Lösungen der Alkalisalze sind schön violettroth, die des Kalksalzes rosenroth. Fast gleichzeitig untersuchte Ang. Smith rosolsauren Kalk, der sich in der Fabrik von Dougall in Manchester gebildet hatte. Er fand, dass die Bildung der Rosolsäure durch Kalk nur langsam und offenbar durch Vermittlung des Sauerstoffs der Luft erfolgt, dass man die Säure dagegen leichter erhält, wenn man rohes Phenol mit kohlensaurem Natron und Braunstein erhitzt, und er hielt danach die Rosolsäure für ein Oxydationsproduct des Phenols ($\Theta_{12}H_{12}\Theta_3$). Später wurde die nach Runge's Vorschrift bereitete Rosolsäure noch von H. Müller und von Dusart untersucht. Müller fand, dass die Rosolsäure eine sehr schwache Säure ist, schwächer als Kohlensäure; sie verbindet sich nur mit Ammoniak, mit Alkalien und alkalischen Erden, zu rothen sehr unbeständigen Salzen, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Die Analyse der Säure entspricht der empirischen Formel: $\Theta_{23}H_{22}\Theta_4$. Dusart leitet aus seinen Analysen die Formel: $\Theta_6H_6\Theta_2$ ab. Auch Jourdin untersuchte zunächst die durch Kalk gebildete Rosolsäure; er fand dann, wie A. Smith, dass das Phenol beim Erhitzen mit einem Gemisch von Alkali und einem oxydirenden Metalloxyd leicht in Rosolsäure übergeht; Erhitzen mit kohlensaurem Natron und Quecksilberoxyd bis etwa 150° erwies sich namentlich als zweckmässig. Auch beim Erhitzen von Phenol mit Quecksilberchlorid wird Rosolsäure gebildet. Die Analysen entsprechen der Formel: $\Theta_{12}H_{12}\Theta_3$. Fr. Fol oxydirte Phenol mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd und namentlich mit Arsensäure, er erhielt so eine der Rosolsäure jedenfalls sehr ähnliche Säure, die er als Xanthophensäure bezeichnet. Die Säure ist in trocknem Zustand braunroth; ihre Lösung goldgelb; die Salze sind roth. Sie löst sich selbst in kaltem Wasser in beträchtlicher Menge, leichter in heissem; sie zersetzt kohlensaure Salze. Wolle und Seide werden von der Säure gelb, von den Salzen roth oder rosa gefärbt..

Während bei allen eben erwähnten Bildungsweisen die Rosolsäure offenbar durch Oxydation des Phenols erzeugt wird, giebt Binder an, dass beim Erhitzen von Phenolsulfosäure mit Zink (bis gegen 150°) ein Körper erhalten werde, der in den meisten Eigenschaften mit Rosolsäure übereinstimmt.

Inzwischen hatten Kolbe und Schmitt durch Erhitzen von rohem Phenol ($1^1/_2$ Th.) mit Oxalsäure (1 Th.) und concentrirter Schwefelsäure (1 Th.) auf 140°—150° eine Substanz erhalten, die ebenfalls mit der Rosolsäure von Runge grosse Aehnlichkeit zeigt. Sie bildet eine spröde, harzartige Masse von brauner Farbe, die sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol löst. Von Ammoniak, von Alkalien, kohlensauren Alkalien, Baryt- und Kalkwasser wird sie mit purpurrother oder rother Farbe gelöst. Säuren fällen aus diesen Lösungen orangerothe, amorphe Flocken, die bei Anwendung heisser Lösungen harzartig zusammenballen. Die Substanz schmilzt bei 80°; ihre Analyse entspricht der Formel: $\Theta_5H_4\Theta$ oder $\Theta_{10}H_8\Theta_2$, etc. Durch Reductionsmittel (Natriumamalgam oder Zink und Säure) wird dieser orangerothe Farbstoff farblos.

Die von Kolbe und Schmitt aufgefundene Methode zur Erzeugung gelber und rother Farbstoffe aus Phenol ist, mit geringen Modificationen, in Frankreich von Guinon, Marnas und Bonnet, in Deutschland von Th. Würtz patentirt worden. Die französischen Patentträger erhitzen Phenol (10 Th.) mit Oxalsäure (4—8 Th.) und Schwefelsäure (3—4 Th.) und waschen mit Wasser aus. Man erhält so einen harzartigen, unbeständigen Farbstoff. Wird dieser mit wässrigem Ammoniak ($2^1/_2$ Th.) drei Stunden lang auf 150° erhitzt, so entsteht ein beständiger rother Farbstoff, der als Péonine bezeichnet wird. Durch Erhitzen dieses rothen Farbstoffs mit Anilin erhält man einen blauen Farbstoff das Azulin. Würtz giebt genau dieselben Verhältnisse; er bezeichnet den rothen Farbstoff als Corallin, den blauen als Azurin.

Es muss weiter erwähnt werden, dass Schützenberger und Sengenwald durch Erhitzen von Bijodphenol (§. 1789), neben Jod, einen Körper erhielten, der sich in Alkalien mit carmoisinrother Farbe löst, und den sie für Rosolsäure halten; und ferner daran, dass, nach Körner, rosolsaures Kali gebildet wird, wenn man Monobromphenol (§. 1788) mit alkoholischer Kalilösung längere Zeit auf 160°—180° erhitzt. Mit der so erzeugten Rosolsäure steht aller Wahrscheinlichkeit die rothe, jodhaltige Substanz in naher Beziehung, die Lautemann aus Trijodphenol erhielt, und deren Bildung auch Kekulé beobachtete (vergl. §. 1789).

In neuester Zeit haben nun Caro und Wanklyn darauf aufmerksam gemacht, dass zwischen der Rosolsäure und dem Rosanilin (§. 1720) vielleicht eine nahe Beziehung stattfände, die sie durch folgende Formeln ausdrücken:

$$\Theta_2\left\{\begin{array}{l}N.\Theta_6H_5.H\\N.\Theta_6H_5.H\\N.\Theta_6H_5.H\\H\end{array}\right. \qquad \Theta_2\left\{\begin{array}{l}\Theta.\Theta_6H_5\\\Theta.\Theta_6H_5\\\Theta.\Theta_6H_5\\\Theta H.\end{array}\right.$$

Rosanilin. Rosolsäure.

Sie geben an, das Rosanilin erzeuge, wenn die saure Lösung eines seiner Salze mit salpetriger Säure behandelt werde, eine explodirbare Diazoverbindung, die beim Kochen mit Salzsäure unter Stickstoffentwicklung Rosolsäure erzeuge:

Rosanilin: $\Theta_{20}H_{19}N_3 + 3NH\Theta_2 = 6H_2\Theta + \Theta_{20}H_{10}N_6$ Diazorosanilin.

Diazorosanilin: $\Theta_{20}H_{10}N_6 + 3H_2\Theta = 3N_2 + \Theta_{20}H_{16}\Theta_3$ Rosolsäure.

Die so erhaltene Rosolsäure stimmt, nach Wanklyn und Caro, mit der von Kolbe und Schmitt dargestellten Säure überein.

Caro hat dann später noch angegeben, aus reinem Phenol oder reinem Kresol könne durch einfache Oxydation keine Rosolsäure erhalten werden, ebenso wenig wie reines Anilin oder reines Toluidin Rosanilin zu erzeugen im Stande sei. Nur Gemische von Phenol und Kresol bilden bei Oxydation (nach den Methoden von Smith, Jourdin oder Fol) Rosolsäure. Die Vorschrift von Kolbe und Schmitt giebt selbst bei Anwendung von reinem Phenol viel Rosolsäure; ebenso die Vorschrift von Monnet (Erhitzen von Phenol (2 Th.) mit Schwefelsäure (1 Th.) und Amyljodid (2 Th.) auf 115°—120°). Auch Bromessigsäure, Eisessig mit Jod, oder ameisensaure Salze mit Jod, liefern beim Erhitzen mit reinem Phenol Rosolsäure. Jodoform wirkt sehr energisch auf reines Phenol und erzeugt augenblicklich, unter Freiwerden von Jod und Jodwasserstoff, Rosolsäure. Reines Kresol liefert mit Jodoform keine Rosolsäure.

Caro schliesst aus diesen Versuchen, dass zur Erzeugung der Rosolsäure und des Rosanilins entweder gleichzeitig ein Derivat des Benzols (Phenol oder Anilin) und ein Derivat des Methylbenzols (Kresol oder Toluidin) angewandt werden müsse; oder dass man, bei Anwendung eines reinen Benzolderivats, eine einfache Verbindung aus der Klasse der Fettkörper zusetzen müsse (Oxalsäure, Jodoform), wobei dann diese den Kohlenstoff liefere, der im anderen Fall vom Methylbenzol herrühre.

Eine richtige Würdigung dieser Ansichten, und der von Wanklyn und Caro ausgesprochenen Vermuthung die Rosolsäure und das Rosanilin seien Derivate des Aethylens, wird erst möglich werden, wenn die bis jetzt nur in vorläufigen Mittheilungen vorliegenden Versuche ausführlicher veröffentlicht sein werden.

Gelegentlich der Rosolsäure mag noch einiger anderer Umwandlungsproducte des Phenols Erwähnung gethan werden, die in neuerer Zeit als Farbestoffe vorgeschlagen worden sind; eine Erwähnung aller derartiger Vorschläge würde die Grenzen dieses Werkes überschreiten. Nach Breitenlohner erhält man beim Erhitzen von Phenol mit Ammoniak auf 180°—220° blaue, rothe und smaragdgrüne Farbstoffe. Roth giebt an, dass durch Zusatz eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure zu Phenol und nachheriges Eingiessen in Wasser ein brauner Farbstoff (Phénicin, Phenylbraun) erhalten werde, der Wolle und Seide in allen Nuancen ächt braun färbe. Dollfuss hat diese Angaben bestätigt; und Dullo hat, wie es scheint dasselbe Phenylbraun durch Oxydation von phenolsulfosaurem Ammoniak mit chromsaurem Kali erhalten.

Substitutionsderivate des Phenols.

1783. Wie im Benzol selbst, so können auch in seinem Hydroxylderivat, dem Phenol, die mit dem Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffatome ganz oder theilweise durch Chlor, Brom oder Jod, oder auch durch die Nitrogruppe: $\mathrm{NO_2}$ vertreten werden. Man kennt schon jetzt eine ungemein grosse Anzahl solcher Substitutionsproducte des Phenols, und diese Körper bieten sowohl in Bezug auf Isomerie als durch ihre Umwandlungen ganz besonderes Interesse.

Chlor-, Brom- und Jod-substitutionsproducte des Phenols.

Man kennt Chlor- und Bromsubstitutionsproducte des Phenols, die 1, 2, 3, 4 und selbst 5 Atome Chlor oder Brom enthalten; von Jodsub-

stitutionsproducten sind bis jetzt nur das Mono-, das Bi- und das Trijodphenol dargestellt. Einzelne dieser Phenolderivate sind schon seit verhältnissmässig langer Zeit bekannt; ihre Entdeckung war für die Begründung der Lehre von der Substitution, und somit für die Entwicklung der wissenschaftlichen Chemie überhaupt von hoher Wichtigkeit.

Es scheint geeignet bei dieser Gelegenheit eines Nomenclatur-princips Erwähnung zu thun, welches Laurent, der Hauptbegründer der Substitutionstheorie zur Bezeichnung von Substitutionsproducten in Vorschlag brachte, und dessen er sich beispielsweise für einige Substitutionsderivate des Phenols bediente. Das Princip ist folgendes: man setzt den Namen des substituirenden Elementes vor den Namen der normalen Substanz, und ändert diesen letzteren noch so um, dass eingeschobene Vocale die Anzahl der vertretenen Wasserstoffatome ausdrücken; die Vocale: a, e, i, o, u entsprechen den Zahlen: 1, 2, 3, 4, 5. Da Laurent das Phenol selbst als Phensäure bezeichnete, so nannte er das Bichlorphenol Chlorphenessäure, das Trichlorphenol Chlorphenissäure, das Pentachlorphenol Chlorphenussäure, etc.

Schon für die einfach-substituirten Derivate des Phenols sind, wie 1784. sich aus früher mitgetheilten Betrachtungen ergiebt (§. 1602), je drei isomere Modificationen möglich. Die Isomerie wird dadurch veranlasst, dass das substituirende Haloid in Bezug auf die Hydroxylgruppe anders gestellt ist; es ist ihr benachbart, oder von ihr durch 1 Wasserstoffatom, oder durch 2 Wasserstoffatome getrennt. Man könnte diese verschiedenen Modificationen substituirter Phenole, wie dies früher schon beispielsweise bei ähnlichen Körpern geschah, durch Angabe der chemischen Orte unterscheiden, an welchen die den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Atome oder Gruppen befindlich sind; man könnte sie also bezeichnen als 1,2; 1,3 und 1,4. Nun ist es bis jetzt unmöglich die Orte näher zu bestimmen, welche die in das Phenol eintretenden Elemente in Bezug auf die schon vorhandene Hydroxylgruppe einnehmen; aber man kann doch wenigstens nachweisen, welche der isomeren Phenolsubstitutionsproducte anderen Biderivaten des Benzols, d. h. anderen Benzolabkömmlingen, die durch Vertretung von zwei Wasserstoffatomen entstanden sind, entsprechen. Man kann also nachweisen, bei welchen Biderivaten des Benzols die Vertretung an entsprechenden Orten stattgefunden hat. Dieser Nachweis lässt sich dadurch liefern, dass man ein gegebenes Biderivat des Benzols durch einfache Metamorphose in andere Biderivate umwandelt, die dann als mit ihm in dieselbe Gruppe gehörig angesehen werden; eine Annahme die offenbar berechtigt ist, weil die sich direct vertretenden Elemente oder Gruppen jedenfalls an dieselben Orte eintreten, während die unverändert bleibenden Atome oder Gruppen an ihren Orten beharren.

Die Wichtigkeit, welche diese Frage nach der Analogie der Vertretung für das Studium der Isomerie darbietet, lässt es geeignet erscheinen, das eben mitgetheilte Princip durch ein paar Beispiele zu erläutern.

Das aus Nitrojodbenzol dargestellte Jodanilin liefert bei Behandlung mit salpetriger Säure Diazojodbenzol, aus welchem, wenn man die Schwefelsäureverbindung mit Wasser kocht, Jodphenol erhalten wird. Aus demselben Diazojodbenzol kann Bijodbenzol, Chlorjodbenzol und Bromjodbenzol dargestellt werden (§. 1750). Alle diese Derivate des Benzols gehören offenbar derselben Reihe an; bei allen findet die Vertretung an entsprechenden Orten statt. Das aus nitrirten Aniliden entstehende Nitranilin liefert ein Diazoderivat, durch dessen Zersetzung dasselbe Nitrojodbenzol erhalten wird, von dem eben die Rede war; es gehört also in dieselbe Reihe. Da das Chloranilin und Bromanilin offenbar dem Jodanilin, und da die sie erzeugenden Substanzen: Nitrochlorbenzol und Nitrobrombenzol offenbar dem Nitrojodbenzol entsprechen, so gehören auch diese Körper und folglich alle Biderivate des Benzols, die aus ihnen durch einfache Umwandlung erhalten werden können, in dieselbe Reihe; also die folgenden: Diazochlorbenzol, Bichlorbenzol, Chlorbrombenzol, Diazobrombenzol und Bibrombenzol. Der experimentelle Beweis dieser Analogie ergiebt sich zudem aus den Thatsachen, die §§. 1750 und 1751 zusammengestellt sind.

Eine zweite Reihe von Biderivaten des Benzols hat das Binitrobenzol zum Ausgangspunkt. Aus ihm wird Paranitranilin erhalten, dieses kann in Para-diazonitrobenzol übergeführt werden, aus dem dann Parachlornitrobenzol, Para-bromnitrobenzol und Para-jodnitrobenzol gebildet werden können. Durch Reduction dieser lassen sich Parachloranilin, Parabromanilin und Parajodanilin darstellen, die dann wieder in entsprechende Para-diazobenzole umgewandelt werden können. Für das so erhaltene Para-diazojodbenzol hat Körner vor Kurzem nachgewiesen, dass es bei Zersetzung seiner Schwefelsäureverbindung mit Wasser ein Parajodphenol und bei Einwirkung von Jodwasserstoff Para-bijodbenzol liefert. Auch bei all diesen Biderivaten des Benzols findet die Vertretung offenbar an entsprechenden Orten statt.

Eine dritte Reihe von Biderivaten des Benzols hat bis jetzt weit weniger Vertreter; in sie gehört ein Monojodderivat des Phenols, von dem weiter unten noch die Rede sein wird, und das als Meta-jodphenol bezeichnet werden mag.

Für die bis jetzt bekannten Modificationen des Monochlorphenols und des Monobromphenols ist noch nicht nachgewiesen, welcher Reihe von Benzolderivaten sie angehören; sie entsprechen wahrscheinlich dem gewöhnlichen Jodphenol, gehören also in die erste Reihe. Der experimentelle Beweis dieser Annahme wäre geführt, wenn die aus gewöhnlichem Chloranilin und Bromanilin, durch Zersetzung der entsprechenden Diazoderivate darstellbaren Substitutionsproducte des Phenols sich mit den aus Phenol selbst darstellbaren Substitutionsderivaten als identisch erweisen.

Man hat demnach jetzt die folgenden drei Reihen von Biderivaten

des Benzols (vgl. §. 1689), in welchen, der Einfachheit wegen, die entsprechenden Diazoverbindungen nicht aufgeführt sind:

Formeln.	Ortho-reihe.	Para-reihe.	Meta-reihe.
$\Theta_6H_4Cl_2$	Bichlorbenzol.	—	—
$\Theta_6H_4Br_2$	Bibrombenzol.	—	—
$\Theta_6H_4J_2$	Bijodbenzol.	Para-bijodbenzol.	—
Θ_6H_4ClBr	Chlorbrombenzol.	—	—
Θ_6H_4ClJ	Chlorjodbenzol.	—	—
Θ_6H_4BrJ	Bromjodbenzol.	—	—
$\Theta_6H_4(N\Theta_2)_2$	—	Binitrobenzol.	—
$\Theta_6H_4(N\Theta_2)Cl$	Nitrochlorbenzol.	Para-nitrochlorbenzol.	—
$\Theta_6H_4(N\Theta_2)Br$	Nitrobrombenzol.	Para-nitrobrombenzol.	—
$\Theta_6H_4(N\Theta_2)J$	Nitrojodbenzol.	Para-nitrojodbenzol.	—
$\Theta_6H_4(NH_2)Cl$	Chloranilin.	Para-chloranilin.	—
$\Theta_6H_4(NH_2)Br$	Bromanilin.	Para-bromanilin.	—
$\Theta_6H_4(NH_2)J$	Jodanilin.	Para-jodanilin.	—
$\Theta_6H_4(NH_2)(N\Theta_2)$	Nitranilin.	Para-nitranilin.	—
$\Theta_6H_4(NH_2)_2$	Phenylen-diamin.	Para-phenylendiamin.	—
$\Theta_6H_4Cl.\Theta H$	Chlorphenol.	—	—
$\Theta_6H_4Br.\Theta H$	Bromphenol.	—	—
$\Theta_6H_4J.\Theta H$	Jodphenol.	Parajodphenol.	Meta-jodphenol.

Man unterscheidet zweckmässig diese drei Reihen von Biderivaten des Benzols als Ortho-, Para- und Meta-reihe, wie dies Körner vor Kurzem gethan hat. Den Namen aller derjenigen Benzolderivate, deren Stellung durch das Experiment mit Sicherheit ermittelt ist, setzt man, wenigstens wenn es sich darum handelt ihre Beziehung zu verwandten Körpern anzudeuten, die Charakteristik Ortho-, Para- oder Meta- voran. Für den gewöhnlichen Gebrauch bleibt, für die Substanzen der Orthoreihe wenigstens, der Kürze wegen, das Kennzeichen weg.

Für alle Substitutionsproducte des Phenols, welche zwei, oder drei Atome Chlor, etc. enthalten, wird die Anzahl der der Theorie nach möglichen Isomerieen grösser; für das Bichlorphenol z. B. sind sechs isomere Modificationen möglich, etc. (vgl. §. 1602). Derartige Phenolderivate sind indess bis jetzt wenig untersucht und die Existenz isomerer Modificationen ist bis jetzt nicht beobachtet.

1785. Chemischer Charakter. Die Chlor-, Brom- und Jod-substitutionsproducte des Phenols zeigen im Allgemeinen ein dem Phenol sehr ähnliches Verhalten.

1) Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe ist in ihnen, wie in dem Phenol selbst, durch Metalle, durch Alkoholradicale und auch durch

Säureradicale ersetzbar. Säureäther der substituirten Phenole kennt man bis jetzt indessen nur für einige organische Säuren aus der Klasse der aromatischen Substanzen.

Die Vertretung des Wasserstoffs durch Metalle erfolgt um so leichter, je mehr Atome Chlor, Brom oder Jod das Phenolderivat enthält. Das Trichlorphenol z. B. zersetzt kohlensaure Salze, verhält sich also wie eine wahre Säure; das Bichlorphenol besitzt diese Eigenschaft noch nicht. Bei den Substitutionproducten des Phenols wiederholt sich also die schon mehrfach besprochene Erfahrung, dass der Eintritt der Haloide den sauren Charakter der Verbindung erhöht. Derselbe Einfluss muss sich natürlich auch bei den ätherartigen Verbindungen der substituirten Phenole geltend machen.

2) Bei Einwirkung der Chlor- oder Brom-verbindungen des Phosphors kann die Hydroxylgruppe eliminirt und durch Chlor oder Brom ersetzt werden. Aus den Chlor- oder Brom-substitutionsproducten des Phenols lassen sich so an Chlor oder Brom reichere Substitutionsderivate des Benzols darstellen.

3) Es ist kaum nöthig zu erwähnen, dass in die substituirten Phenole fast stets dasselbe Element noch weiter eingeführt werden kann, welches sie schon enthalten. Die gechlorten Phenole werden sich voraussichtlich noch bromiren und jodiren lassen; für das Monobromphenol und das Bibromphenol ist von Körner nachgewiesen, dass in sie noch Jod eingeführt werden kann. Dieselben Bromphenole und ebenso die entsprechenden Jodphenole können auch nitrirt werden. Bei den Jodphenolen tritt indessen bei Behandlung mit Salpetersäure meist etwas Jod aus; das Para-monojodphenol zeigt eine bemerkenswerthe Beständigkeit, es wird leicht nitrirt, ohne Jod zu eliminiren.

Das vierfach- und das fünffach-gebromte Phenol werden bei Behandlung mit Salpetersäure nicht nitrirt; sie zerfallen vielmehr in Brompikrin und Bromanil.

4) Das Chlor, Brom oder Jod der substituirten Phenole kann, z. B. bei Behandlung mit Natriumamalgam, durch Wasserstoff restituirt werden; man regenirt so normales Phenol.

5) Für einzelne Substitutionsproducte des Phenols ist schon jetzt nachgewiesen, dass sie das den Wasserstoff ersetzende Haloid auch gegen den Wasserrest ΘH auszutauschen im Stande sind. Die Monojodderivate des Phenols namentlich zeigen diese Reaction leicht beim Schmelzen mit Kalihydrat; sie unterscheiden sich in dieser Hinsicht in bemerkenswerther Weise von den Substitutionsproducten des Benzols, für welche wie früher erwähnt (§. 1625), eine derartige Zersetzung nicht stattfindet. Diese Verschiedenheit des Verhaltens rührt offenbar von dem Einfluss her, welchen die (saure) Hydroxylgruppe auf die chemische Natur der ihr mehr oder weniger benachbarten Orte ausübt.

Man sieht leicht, dass die erwähnte Reaction ein Mittel an die Hand giebt, das Monohydroxylbenzol (Phenol) in Dihydroxylbenzol umzuwandeln. Da nun drei isomere Modificationen des Monojodphenols existiren, so konnten auf dem angegebenen Weg die drei Bihydroxylbenzole künstlich erhalten werden (Körner); und diese drei Modificationen des Bihydroxylbenzols schliessen sich so den drei oben zusammengestellten Reihen von Biderivaten des Benzols an.

6) Werden einfach-substituirte Phenole oder vielmehr die ihnen entsprechenden ätherartigen Verbindungen mit Alkoholradicalen (vgl. §. 1821) gleichzeitig mit Kohlensäure und Natrium behandelt, so tritt der Kohlensäurerest $ΘΘ_2H$ an die Stelle des substituirenden Haloides ein und es entstehen so ätherartige Derivate aromatischer Oxysäuren (Monoxycarbonsäuren), durch deren Zersetzung die entsprechenden Säuren selbst erhalten werden können (Körner) *).

Da nun drei isomere Modificationen des Monojodphenols, z. B. existiren, und da zudem das Jod den Platz vorher bestimmt, an welchen die Carbonylgruppe eintritt, so sind auf diesem Weg offenbar die drei isomeren Modificationen der aromatischen Monoxycarbonsäuren synthetisch darstellbar.

Bildungsweisen der substituirten Phenole.

1786. 1) Die Chlor- und die Brom-substitutionsproducte des Phenols werden leicht durch directe Einwirkung von Chlor oder Brom auf Phenol erhalten.

Sie entstehen daher auch aus Körpern, die in den Bedingungen des Versuchs Phenol zu erzeugen im Stande sind. So bildet sich z. B. bei Einwirkung von Chlor auf Anilin, bei Gegenwart von Wasser, neben Trichloranilin auch Trichlorphenol, etc.

2) Die Jodsubstitutionsproducte des Phenols entstehen nicht bei directer Einwirkung von Jod auf Phenol, aber sie bilden sich, wenn man Jod und Jodsäure auf Phenol einwirken lässt, oder wenn man Jod in Phenol einträgt, dann Kalilauge zufügt und nachher mit Salzsäure ansäuert (Körner, vgl. §. 1622. 2.); und ferner wenn man Chlorjod zu Phenol bringt, und dann zuerst Kalilauge und nachher Salzsäure zusetzt (Schützenberger).

3) Chlorsubstitutionsproducte des Phenols werden ferner gebildet, wie Dubois vor Kurzem gefunden hat, wenn Sulfurylchlorid auf Phenol einwirkt.

Man hätte bei dieser Einwirkung von Sulfurylchlorid die Bildung von Sulfoderivaten erwarten können; die Entstehung von Phenolsulfochlorid namentlich hatte grosse Wahrscheinlichkeit:

*) Unveröffentl. Untersuch.

$$\Theta_6H_5.\Theta H + S\Theta_2Cl_2 = \Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ S\Theta_2Cl\end{matrix}\right. + HCl$$

Die Reaction verlauft in völlig verschiedener Weise; es entweicht schweflige Säure und es entsteht Monochlorphenol.

$$\Theta_6H_5.\Theta H + S\Theta_2Cl_2 = \Theta_6H_4Cl.\Theta H + S\Theta_2 + HCl$$

Das Sulfurylchlorid zerfällt also während der Reaction in seine Generatoren, in schweflige Säure und in Chlor, von welchen letzteres substituirend einwirkt.

4) Aus den Chlor- Brom- und Jodsubstitutionsproducten des Anilins (Amidobenzols) können entsprechende Chlor-, Brom- und Jod-substitutionsproducte des Phenols erhalten werden. Man führt die substituirten Aniline zunächst in substituirte Diazoderivate über (§. 1749.) und zersetzt die Schwefelsäure-verbindungen dieser letzteren durch Wasser.

Es ist einleuchtend, dass jedes substituirte Anilin ein ihm entsprechendes Substitutionsderivat des Phenols zu liefern im Stande ist, so zwar, dass die Hydroxylgruppe denselben relativen Ort einnimmt, den die Amidgruppe erfüllt hatte, und dass also beide Benzolderivate derselben Reihe angehören (§. 1784). Aus Orthojodanilin (gewöhnlichem Jodanilin) entsteht Orthojodphenol, aus Parajodanilin wird Parajodphenol erhalten. (Körner).

5) Aus den Nitroderivaten des Phenols sind voraussichtlich die entsprechenden Jodsubstitutionsproducte des Phenols dadurch darstellbar, dass man die Nitroderivate zunächst in Amidoderivate umwandelt, diese in Diazoderivate überführt und dann durch Jodwasserstoff zersetzt.

6) Da das normale Phenol als Spaltungsproduct verschiedener aromatischer Säuren auftritt, so ist es einleuchtend, dass Substitutionsproducte solcher Säuren substituirte Phenole zu liefern im Stande sind.

Aus Monobromsalicylsäure erhielt Cahours Monobromphenol, aus Bibromsalicylsäure Bibromphenol, aus Tribromsalicylsäure Tribromphenol, und ebenso aus Bichlorsalicylsäure Bichlorphenol. Z. B.:

Monobromsalicylsäure. $\Theta_6H_3Br.\Theta H.\Theta\Theta_2H = \Theta\Theta_2 + \Theta_6H_4Br.\Theta H$ Monobromphenol.

Bibromsalicylsäure. $\Theta_6H_2Br_2.\Theta H.\Theta\Theta_2H = \Theta\Theta_2 + \Theta_6H_3Br_2.\Theta H$ Bibromphenol.

In entsprechender Weise entsteht Monojodphenol bei Zersetzung von Monojodsalicylsäure, und, da die Spaltung der Salicylsaure in gewissen Bedingungen sehr leicht erfolgt, so bilden sich schon bei Einwirkung von Jod und Kali auf Salicylsäure neben Jodsubstitutionsproducten der Salicylsäure selbst, auch jodirte Phenole (Lautemann, Kekulé).

Für die mit der Salicylsäure isomeren Substanzen: Oxybenzoesäure und Paraoxybenzoesäure, liegen bis jetzt keine entsprechenden Versuche vor. Man hat durch Spaltung der Substitutionsproducte dieser Säuren noch keine substituir-

ten Phenole erhalten. Voraussichtlich werden so verschiedene isomere Modificationen substituirter Phenole darstellbar sein. Drei gleichzusammengesetzte Substitutionsproducte der drei isomeren Säuren: Salicylsäure, Oxybenzoesäure und Para-oxybenzoesäure, werden übrigens voraussichtlich nicht drei, sondern nur zwei isomere Modificationen substituirter Phenole liefern.

Die eben erwähnte Bildungsweise substituirter Phenole erklärt auch, dass einzelne Körper, die in geeigneten Bedingungen Salicylsäure zu liefern im Stande sind, bisweilen Substitutionsproducte des Phenols erzeugen. So entsteht z. B. durch Einwirkung von Chlor oder Brom auf Indigo Trichlor- und resp. Tribromphenol, etc.

7) Endlich verdient Erwähnung, dass aus Anissäure substituirte Phenole dargestellt werden können. Man bereitet aus Anissäure zunächst Substitutionsderivate, zersetzt diese zu substituirten Anisolen und gewinnt durch Zersetzung dieser Aetherarten die entsprechenden Substitutionsproducte des Phenols. Oder man zersetzt die Anissäure zu Anisol, substituirt dieses und entzieht dann das Alkoholradical.

Chlorsubstitutionsproducte des Phenols.

Monochlorphenol*) $\Theta_6H_4Cl.\Theta H$. Nur eine der drei der Theorie nach möglichen Modificationen des Monochlorphenols ist bis jetzt dargestellt; sie bildet das erste Product der Einwirkung von Chlor auf Phenol und entsteht ausserdem wenn Phenol mit Sulfurylchlorid behandelt wird. (Dubois). Das Sulfurylchlorid verhält sich bei dieser Reaction auffallender Weise nicht wie ein Chlorid $S\Theta_2Cl_2$, sondern wie ein Gemenge von schwefliger Säure und freiem Chlor. (vgl. §. 1786. 3). 1787.

Um das Monochlorphenol mittelst Sulfurylchlorid darzustellen, vermischt man Phenol mit Sulfurylchlorid in den von der Theorie geforderten Mengen und unterwirft das Product, nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, der Destillation. Gegen 218° destillirt die reine Substanz. Fast eben so leicht lässt sich das Monochlorphenol durch Behandlung von kalt gehaltenem Phenol mit Chlor und fractionirte Destillation der entstandenen Substitutionsproducte erhalten. (Dubois).

Das Monochlorphenol bildet farblose, durchsichtige Krystalle, die bei 41° schmelzen und an der Luft sehr leicht röthliche Färbung annehmen. Es siedet gegen 218°, ist fast unlöslich in Wasser, löst sich aber sehr leicht in Alkohol und Aether. Es hat einen schwachen, unangenehmen und äusserst anhaftenden Geruch und verursacht auf der Haut weisse Blasen.

Durch Auflösen in Salpetersäure geht es in Binitromonochlorphenol über (§. 1803.).

---

*) Dubois, Zeitschr. f. Chem. 1866. 705; und unveröffentl. Unters.

Bichlorphenol*): $\Theta_6H_3Cl_2.\Theta H$. 1836 von Laurent entdeckt. Cahours erhielt es 1845 durch Destillation eines innigen Gemenges von Bichlorsalicylsäure mit Kalk und Sand. Zur Gewinnung wird rohes Phenol 1 bis 2 Tage mit Chlor behandelt und das Product destillirt; die Parthieen, welche gegen Mitte der Destillation übergehen, bestehen aus einem Gemenge von Bichlor- mit Trichlorphenol. Eine warme Lösung von kohlensaurem Natron entzieht nur das Trichlorphenol und lässt das Bichlorphenol ungelöst zurück. Es wird zur vollständigen Reinigung nochmals destillirt. Das so erhaltene Bichlorphenol stellt ein eigenthümlich unangenehm riechendes Oel dar, welches sich nicht in Wasser, aber fast in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löst. Mit Ammoniak geht es eine schwerlösliche, krystallisirbare Verbindung ein, die an der Luft das Ammoniak wieder verliert und dann ölig wird.

Trichlorphenol**). $\Theta_6H_2Cl_3.\Theta H$. Ist das am besten gekannte Glied unter den Chlorsubstitutionsproducten des Phenols. Es wurde 1836 von Laurent durch Einwirkung von Chlor auf Phenol dargestellt; später 1840, von Erdmann als Zersetzungsproduct des Indigo's durch Chlor gewonnen; dann 1844 von Hofmann bei Behandlung von Phenol mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhalten und unter den Producten der Einwirkung des Chlors auf Anilin aufgefunden. Piria erhielt es um dieselbe Zeit, als er den bei Einwirkung von Chlorgas in eine wässrige Saligeninlösung entstehenden Niederschlag mit Schwefelsäure destillirte. Von anderen Bildungsweisen mag hier noch erwähnt werden, dass es bei Einwirkung von Chlor auf eine wässrige Lösung von phenolsulfosaurem Kali entsteht. (Vogel).

Am leichtesten lässt sich das Trichlorphenol durch Behandlung von Phenol mit Chlorgas darstellen; man erhält es so fast immer gleichzeitig neben Bichlorphenol, welches letztere beim Auflösen des Gemenges in einer verdünnten Sodalösung ungelöst zurückbleibt. Aus dem so erhaltenen Natronsalz wird auf Zusatz von Salzsäure das Trichlorphenol in weissen Flocken gefällt. Zur Reinigung wird es destillirt und aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt.

Es bildet sehr feine, lange, nadelförmige Krystalle von 44° Schmelzpunkt, hat einen durchdringenden, lange anhaftenden Geruch und siedet bei 250° ohne Zersetzung. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, aber in Aether oder Alkohol löst es sich in allen Verhältnissen. Aus einer alkoholischen Lösung wird es durch Wasser in Oeltropfen gefällt, die erst allmälig erstarren.

---

*) Laurent, Ann. Chem. Pharm. XXIII. 60, 67. Cahours, Ann. Chem. Pharm. LII. 342.

**) Laurent, Ann. Chem. Pharm. XXIII. 60; XLIII. 212; Erdmann, Journ. pract. Ch. XXII. 276; XXV. 472; Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LII. 60; LIII. 8. Piria, ibid. LVI. 47. Vogel, Zeitschr. f. Ch. 1865. 529.

Durch Salzsäure und chlorsaures Kali wird es in Chloranil (§. 1852) übergeführt. Rauchende Schwefelsäure löst es in der Wärme, und beim Erkalten erstarrt die Lösung zu Nadeln. Von Salpetersäure wird es in der Siedhitze gelöst; beim Erkalten krystallisiren gelbe, sublimirbare Schuppen, die wahrscheinlich Chloranil sind.

Das Trichlorphenol verbindet sich mit Basen; es zerlegt in der Siedhitze kohlensaure Salze, wird aber andererseits aus seinen Salzen durch überschüssige Kohlensäure theilweise wieder ausgefällt. Die Salze sind z. Th. in Wasser löslich; sie geben bei trockner Destillation gegen $^{1}/_{3}$ der Säure unverändert ab, der Rest wird unter Verkohlung und Bildung von Chlormetall zerstört.

Das Ammoniaksalz: $\Theta_6H_2Cl_3\Theta$ (NH_4) krystallisirt aus der Lösung des Trichlorphenols in überschüssigem heissen Ammoniak in schwerlöslichen Nadeln; das Barytsalz wird durch Fällen einer concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbarium erhalten. Aus kalter Lösung dargestellt, bildet es eine gallertartige Masse, während es unter Anwendung kochender Lösungen beim Erkalten in langen, seideglänzenden Krystallen anschiesst. Das Kaliumsalz ist leicht löslich; das Silbersalz: $\Theta_6H_2Cl_3\Theta Ag$ bildet einen zeisiggelben Niederschlag.

Tetrachlorphenol: $\Theta_6HCl_4.\Theta H$, ist noch nicht rein dargestellt; Erdmann hat aber gezeigt, dass bei Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Trichlorphenol in Alkohol an Chlor reichere Producte entstehen, deren Chlorgehalt sich dem der Pentachlorphenylsäure entsprechenden nähert.

Pentachlorphenol*). $\Theta_6Cl_5 . \Theta H$. Wurde 1841 von Erdmann als Zersetzungsproduct der gechlorten Isatine erhalten; Laurent ermittelte seine Beziehung zum Phenol.

Zur Darstellung des Pentachlorphenols leitet man so lange Chlorgas in eine siedende alkoholische Lösung von Chlorisatin oder von Bichlorisatin, als sich der ausfallende harzartige Niederschlag noch vermehrt. Man wäscht denselben zur Entfernung des gebildeten Salmiaks mit Wasser, extrahirt mit Alkohol, der den grössten Theil des gleichzeitig entstandenen Chloranils ungelöst lässt, fällt die alkoholische Lösung mit Wasser und löst den gebildeten Niederschlag in heisser Kalilauge. Diese Lösung setzt beim Erkalten Krystalle von pentachlorphenylsaurem Kali ab, das man durch Umkrystallisiren reinigt und mit Salzsäure zersetzt. Ist die niederfallende Säure noch gefärbt, so führt man sie in das schwerlösliche, leicht zu reinigende Ammoniaksalz über und zerlegt schliesslich dieses. In neuester Zeit hat Schützenberger gezeigt, dass man das Pentachlorphenol sehr leicht durch Behandlung von Phenol mit überschüssigem Chlorjod darstellen kann.

Das Pentachlorphenol krystallisirt aus Steinöl in weissen rhombi-

*) Erdmann, Ann. Chem. Pharm. XXXVII. 342; XLVIII. 309. Hofmann, ibid. XLVII. 71. Laurent, ibid. XLVIII. 313. Schützenberger, Bull. Soc. chim. (1865) N. S. IV. 102.

schen Säulen, es besitzt einen dem Trichlorphenol ähnlichen Geruch, ist unverändert destillirbar und sublimirt schon bei anhaltendem Sieden mit Wasser in langen Nadeln. Sein Schmelzpunkt und Siedpunkt liegen beträchtlich höher als bei dem Trichlorphenol. Von den Salzen krystallisirt das Ammoniaksalz in zusammengehäuften Blättchen, und das Kalisalz in rhombischen Nadeln, während das Silbersalz einen citrongelben Niederschlag darstellt.

Bromsubstitutionsproducte des Phenols*).

1788. Aus dem Phenol ist durch substituirende Einwirkung des Broms schon vor längerer Zeit, von Laurent, das Tribromphenol erhalten worden. Körner hat vor Kurzem alle Bromderivate des Phenols auf diesem Weg dargestellt. Das Mono- und das Bibromphenol erhielten List und Limpricht durch Spaltung der bei Einwirkung von Brom auf Benzoesäurephenol entstehenden Substitutionsproducte mit alkoholischem Kali. Durch Zersetzung der gebromten Salicylsäuren hat Cahours einzelne der hierher gehörigen Verbindungen erhalten; ob indess die so dargestellten Bromphenole mit den aus Phenol bereiteten Bromsubstitutionsproducten identisch oder vielleicht nur isomer sind, ist noch nicht nachgewiesen. Das Tribromphenol ist endlich von Erdmann unter den Zersetzungsproducten des Indigos durch Brom aufgefunden worden.

Monobromphenol*) $\Theta_6H_4Br.\Theta H$. Entsteht leicht bei langsamer Einwirkung von Brom auf kalt gehaltenes Phenol. (Körner).

Darstellung. Man bringt Brom (160 Th.) mittelst eines Luftstroms zum Verdampfen, leitet die mit Bromdampf gesättigte Luft über abgekühltes Phenol (94 Th.) und löst das Product in verdünnter Natronlauge. Aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von Salzsäure das Monobromphenol als Oel aus, das mit Wasser gewaschen und im Vacuum destillirt wird. Das unter 9mm bei 118° Uebergehende wird gesondert aufgefangen. Man kann auch das Phenol in der 6 bis 8 fachen Menge Schwefelkohlenstoff auflösen, das Brom tropfenweise zugeben und mit dem durch Destillation im Wasserbade vom Schwefelkohlenstoff möglichst befreiten Producte wie oben verfahren.

Das Monobromphenol stellt eine farblose, ölartige Flüssigkeit dar, die im luftverdünnten Raume ohne Zersetzung flüchtig ist. Siedpunkt: 132° bei 22mm., oder 118° bei 9mm. Druck. Es hat einen unangenehmen, penetranten Geruch, ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen in jedem Verhältnisse in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Auf die Haut gebracht erzeugt es augenblicklich weisse Blasen.

Es geht mit Alkalien Verbindungen ein, die in Wasser sehr löslich sind. Wird Monobromphenol mit weingeistiger Kalilauge im zugeschmol-

*) Laurent. Ann. Chem. Pharm. XLIII. 212; Körner. ibid. CXXXVII. 199; List u. Limpricht. ibid. XC. 198; Cahours. ibid. LII. 388.

zenen Rohr längere Zeit auf 160° bis 180° erhitzt, so entsteht rosolsaures Kali. Fünffach Bromphosphor erzeugt Bibrombenzol (§. 1629), neben einer kleinen Menge Tetrabrombenzol. Das erstere ist identisch mit dem aus Benzol dargestellten Substitutionsproduct, während das letztere sich von dem correspondirenden aus Benzol direct erhaltenen Derivat unterscheidet (vgl. §. 1630). Ein Gemisch von Kalisalpeter und Schwefelsäure führt das Monobromphenol in Binitromonobromphenol über. (§. 1804).

Ueber das von Cahours durch Destillation eines innigen Gemenges von Bromsalicylsäure und Baryt mit Sand erhaltene Monobromphenol ist nur bekannt, dass es eine farblose Flüssigkeit bildet.

Bibromphenol: $\Theta_6H_3Br_2 . \Theta H$, wird aus Phenol oder Monobromphenol in derselben Weise erhalten wie das Monobromphenol aus Phenol, selbstverständlich unter Anwendung der erforderlichen Quantität Brom. Das Product wird im leeren Raume destillirt und die unter 11^{mm} Druck bei 154° übergehende Parthie besonders aufgefangen. Das so dargestellte Bibromphenol bildet eine blendend weisse, atlasglänzende Krystallmasse, die bei 40° schmilzt und sich schon bei gewöhnlicher Temperatur umsublimirt. Sein Geruch ist schwach, aber sehr unangenehm und äusserst anhaftend. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, dagegen löst es sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Mit Kali erzeugt es eine krystallisirbare, sehr zerfliessliche Verbindung. Mit Salpetersäure erwärmt, entsteht Trinitrophenol. Ein Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure führt es in Nitrobibromphenol über (§. 1804). Mit fünffach Bromphosphor erhält man Tribrombenzol, identisch mit dem direct dargestellten.

Das von Cahours durch Zersetzung der Bibromsalicylsäure erhaltene Bibromphenol ist ein in der Kälte erstarrendes Oel.

Tribromphenol: $\Theta_6H_2Br_3 . \Theta H$, erhielt Laurent durch Behandlung von Phenol mit überschüssigem Brom; Cahours durch trockne Destillation der Tribromsalicylsäure über Baryt; und Erdmann durch Einwirkung von Brom auf Indigblau bei Gegenwart von Wasser. Man erhält es, nach Körner, am leichtesten durch Eintropfen der erforderlichen Menge Brom in Phenol, indem man Anfangs abkühlt, während man gegen das Ende hin die Einwirkung durch Erwärmen unterstützt; das Product wird aus wässrigem Weingeist krystallisirt und stellt dann haarfeine, lange, seideglänzende Nadeln dar, von 95° Schmelzpunkt. Das Tribromphenol ist leicht sublimirbar, besitzt sehr schwachen Geruch und löst sich leicht in Weingeist und schwer in Wasser. Es geht mit Basen Verbindungen ein, die zum Theil gut krystallisirt erhalten werden können. Nach Cahours ist das aus Tribromsalicylsäure erhaltene Substitutionsproduct mit dem direct dargestellten identisch. Mit fünffach Bromphosphor erzeugt

das Tribromphenol Tetrabrombenzol, welches von dem aus Benzol erhaltenen verschieden ist. (§. 1630).

Tetrabromphenol: $\Theta_6HBr_4 . \Theta H$. Es entsteht aus der vorigen Verbindung durch Einwirkung der erforderlichen Menge Brom bei höherer Temperatur (170° bis 180°). Das Product wird durch wiederholtes Umkrystallisiren und Sublimiren gereinigt. Es schmilzt bei 120° und gleicht in allen Eigenschaften dem Tribromphenol.

Pentabromphenol: $\Theta_6Br_5 . \Theta H$, bildet sich leicht beim längeren Erhitzen des Tribromphenols mit überschüssigem Brom auf 220° im zugeschmolzenen Rohr. Es krystallisirt gut aus siedendem Schwefelkohlenstoff, und schiesst daraus in langen, diamantglänzenden Nadeln an, die bei 225° schmelzen. Es ist sublimirbar und erzeugt mit Basen schwerlösliche Salze. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. Mit Salpetersäure erhitzt, liefert es Bromanil (§. 1855), neben Brompikrin (Körner).

Jodsubstitutionsproducte des Phenols.

1789. Mono-, bi- und trijodirte Abkömmlinge des Phenols sind bis jetzt dargestellt; für das Monojodphenol ist ausserdem die Existenz von drei isomeren Modificationen nachgewiesen. Die Reactionen, welche zur Darstellung jodirter Phenole benutzt werden können, sind bereits §. 1786. 3. zusammengestellt; sie werden bei der Einzelbeschreibung nochmals erwähnt.

Monojodphenole *). $\Theta_6H_4J . \Theta H$. Von den theoretisch möglichen Modificationen des Monojodphenols kennt man zwei in reinem Zustande (Orthojodphenol und Parajodphenol); die dritte (Metajodphenol) wurde bis jetzt nur mit der ersten gemengt erhalten, ihre Existenz wurde durch ein Zersetzungsproduct derselben ausser Zweifel gesetzt. (Körner). Das Orthojodphenol entspricht dem gewöhnlichen Jodanilin (§. 1693.), es liefert bei Zersetzung mit schmelzendem Kali Hydrochinon; das Parajodphenol hat das Binitrobenzol zum Ausgangspunkte, es entspricht dem Parajodanilin (§. 1693), und giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin; das Metajodphenol entsteht, neben Orthojodphenol, bei Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Phenol in alkalischer Lösung, es erzeugt mit schmelzendem Kali Brenzcatechin. (Körner).

Orthojodphenol, wurde von Griess zuerst rein dargestellt; er erhielt es durch Zersetzung des aus gewöhnlichem Jodanilin dargestellten Schwefelsäurediazobenzols (§. 1764) durch siedendes Wasser. Körner

---

*) Lautemann, Ann. Chem. Pharm. CXX. 299. Schützenberger und Sengenwald, Jahresber. 1862. 418. Griess, ibid. 1865. 524. Körner, Ann. Chem. Pharm. CXXXVII. 211. und Comptes rend. LXIII, 564. (1866.) und unveröffentlichte Untersuchung.

zeigte, dass es neben Metajodphenol das Hauptproduct der Einwirkung von Jod und Jodsäure auf eine alkalische Phenollösung ausmacht, er entdeckte seine Umwandlung zu Hydrochinon. Auch das von Schützenberger und Sengenwald durch Einwirkung von Chlorjod auf Phenol, neben Bijodphenol, erhaltene Monojodphenol kann wohl als ein völlig analoges Gemenge betrachtet werden, seit Körner gefunden hat, dass das eigentliche Product nicht durch diese Reaction, sondern erst durch die spätere Behandlung mit Alkali gebildet wird.

Um das Orthojodphenol aus Phenol darzustellen, löst man Jod, Jodsäure und Phenol in den durch die Gleichung:

$$5\,\Theta_6H_6\Theta + 2\,J_2 + HJ\Theta_3 = 5\,\Theta_6H_5J\Theta + 3\,H_2\Theta$$

geforderten Mengen in überschüssiger verdünnter Kalilauge auf und säuert das Ganze unter stetigem Umrühren mit verdünnter Salzsäure an. Das Orthojodphenol fällt, gemengt mit Metajodphenol und mit etwas gleichzeitig entstandenem Trijodphenol, als braun gefärbtes Oel aus, dem durch wiederholtes Auskochen mit weingeisthaltigem Wasser das Trijodphenol entzogen wird. Zur weiteren Reinigung wird es in sehr schwacher Kalilauge gelöst und durch Salzsäure ausgefällt. Das so erhaltene fast farblose Oel (ein Gemenge von Orthojodphenol mit wenig Metajodphenol) wird durch Erstarrenlassen, Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren in stark glänzenden, farblosen, flachen Nadeln erhalten und stellt nun reines Orthojodphenol dar. (Körner).

Das Orthojodphenol bildet flache, stark glänzende Nadeln, es hat nur einen sehr schwachen aber äusserst anhaftenden Geruch. Es geht mit Alkalien ölartige Verbindungen ein, die in concentrirten Lösungen der Alkalien unlöslich sind und schon durch Kohlensäure zersetzt werden.

Salpetersäure scheidet aus Orthojodphenol rasch Jod aus; bei Behandlung mit einem gut gekühlten Gemenge von Salpeter und Schwefelsäure kann es nitrirt werden, doch zersetzen sich immer beträchtliche Mengen unter Ausgabe von Jod. (Körner). Beim Schmelzen mit Kalihydrat zersetzt es sich gegen 180° und erzeugt nur Hydrochinon; das rohe noch Metajodphenol haltende Orthojodphenol zersetzt sich schon bei 165° und liefert neben Hydrochinon gleichzeitig Brenzcatechin.

Parajodphenol erhielt Körner in neuester Zeit bei Zersetzung des aus salpetersaurem Parajodanilin (§. 1693) mittelst salpetriger Säure und dann mit Schwefelsäure entstehenden Schwefelsäure-Paradiazojodbenzols durch siedendes Wasser. Es scheidet sich beim Erkalten der wässrigen Lösung in feinen Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist gereinigt werden. Es ist äusserst beständig, lässt sich mit rauchender Salpetersäure kochen, ohne Jod abzuscheiden, und erzeugt so nicht näher untersuchte Nitroproducte. Die bemerkenswertheste Umwandlung erfährt das Parajodphenol durch schmelzendes Kali; es liefert nämlich Resorcin (§. 1859), doch erfolgt diese Reaction erst bei Temperaturen, die über 200° liegen. (Körner).

Metajodphenol. Wie schon oben erwähnt, bildet sich dieses

Substitutionsproduct in untergeordneter Menge, neben Orthojodphenol, bei Behandlung von Phenol mit Jod und Jodsäure in alkalischer Lösung; doch ist es noch nicht gelungen, es in reinem Zustande abzuscheiden. Jenes Gemenge bildet ein fast farbloses Oel, welches bei 9mm Druck grösstentheils ohne Zersetzung destillirt werden kann; den Eigenschaften und der Entstehung nach kann auch das von Schützenberger und Sengenwald aus Phenol und Chlorjod und darauf folgende Behandlung mit Alkali und Salzsäure dargestellte Monojodphenol als ein entsprechendes Gemenge betrachtet werden. Die für Metajodphenol am meisten charakteristische Eigenschaft besteht in seinem Verhalten gegen schmelzendes Kali; es liefert nämlich Brenzcatechin. Sollte sich die Angabe von Lautemann, dass das beim Erhitzen von Monojodsalicylsäure, neben Kohlensäure und Abscheidung von viel freiem Jod, entstehende Monojodphenol mit Kalihydrat geschmolzen nur Brenzcatechin liefere, völlig bestätigen, so gäbe diese Reaction einen Weg zur Darstellung des Metajodphenols.

Bijodphenol. $\Theta_6H_3J_2.\Theta H$. Man kennt nur eine Modification des Bijodphenols und auch diese ist nur sehr unvollständig untersucht. Schützenberger und Sengenwald erhielten dieselbe indem sie Phenol (1 Mol.) nach und nach mit Einfach Chlorjod (1 Mol.) versetzten, die gebildete, viel freies Jod enthaltende, braune Masse in Natronlauge lösten, mit Salzsäure ansäuerten und das niederfallende Oel mit sehr verdünntem Alkohol auskochten, der die Verbindung beim Erkalten in farblosen, gegen 110° schmelzenden Nadeln absetzt, die in Wasser sehr wenig löslich sind und durch Hitze zersetzt werden.

Trijodphenol*): $\Theta_6H_2J_3\Theta H$; wurde zuerst von Lautemann und später von Kekulé als Nebenproduct bei der Darstellung der Jodsalicylsäuren erhalten; Schützenberger stellte es durch Behandlung von Phenol mit Chlorjod dar; nach Körner gewinnt man es am einfachsten durch gleichzeitige Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Phenol bei Gegenwart von Alkali. Das durch verdünnte Salzsäure aus der alkalischen Lösung als grauweiss-flockige Masse abgeschiedene Product wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist von 60% gereinigt, und bildet dann entweder kleine, verfilzte, farblose Nadeln, oder grosse, flache, nadelförmige Krystalle, die der Benzoesäure ähnlich sehen. Es schmilzt bei 156°, lässt sich nicht sublimiren und hat einen schwachen, aber unangenehmen und sehr anhaftenden Geruch. Es löst sich leicht in Alkalien, wird aber durch Kohlensäure aus dieser Lösung grösstentheils wieder ausgefällt.

*) Lautemann, Ann. Chem. Pharm. CXX 307. Kekulé, ibid. CXXXI. 221. Schützenberger, Jahresber. 1865, 524; Körner l. c.

Wird Trijodphenol mit überschüssigem Chlorjod erwärmt, so entsteht, unter Freiwerden von Jod, Pentachlorphenol (§. 1787.)

Das von Lautemann aus Salicylsäure erhaltene Trijodphenol geht bei längerem Kochen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron in eine roth gefärbte Verbindung über, der Lautemann die Formel $\Theta_6H_2J_2\Theta$ beilegt. Dieser Körper ist unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, löst sich aber etwas in Schwefelkohlenstoff mit prachtvoll rother Farbe. Er zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus, indem er bei gewöhnlicher Temperatur weder von concentrirten Säuren, noch von starken Alkalien angegriffen wird. Erst durch lange fortgesetztes Kochen mit Salpetersäure zersetzt er sich unter Ausgabe von Jod und liefert Pikrinsäure.

Nitroderivate des Phenols.

1790. Man hat 1, 2 und 3 Atome Wasserstoff des Phenols durch die Nitrogruppe: $N\Theta_2$ ersetzen können; höher nitrirte Phenolderivate konnten bis jetzt nicht erhalten werden.

Für das einfach nitrirte Phenol sind, der Theorie nach, drei verschiedene Modificationen möglich. Man kennt bis jetzt nur zwei, die dermalen meist als Nitrophenol und Iso-nitrophenol bezeichnet werden.

Ein von Griess durch Zersetzung des aus Amido-nitrophenol bereiteten Diazonitrophenols gewonnenes Zersetzungsproduct könnte, den bis jetzt vorliegenden Angaben nach, als eine dritte Modification des Mononitrophenols angesehen werden. Es ist voraussichtlich identisch mit der als Nitrophenol bezeichneten Modification.

Für eine der beiden Modificationen des Mononitrophenols und zwar für die als Iso-nitrophenol bezeichnete Substanz, hat Körner vor Kurzem nachgewiesen, dass sie der Orthoreihe der §. 1784 zusammengestellten Biderivate des Benzols angehört. Das aus diesem Nitrophenol dargestellte Amidophenol liefert nämlich bei Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon; es entspricht daher offenbar der als Hydrochinon bezeichneten Modification des Bihydroxylbenzols, und somit dem Orthojodphenol, etc.

	Orthoreihe.	Parareihe.	Metareihe.
$\Theta_6H_4.J.\quad\Theta H$	Orthojodphenol.	Parajodphenol.	Metajodphenol
$\Theta_6H_4.N\Theta.\Theta H$	Orthonitrophenol (Isonitrophenol.)	—	—
$\Theta_6H_4.\Theta H_2.\Theta H$	Hydrochinon	Resorcin	Brenzcatechin.

Nach dieser Beobachtung erscheint es zweckmässig, den Namen Isonitrophenol in Orthonitrophenol umzuändern, um stets an die Beziehungen dieses Nitroderivats zu andern entsprechenden Biderivaten des Benzols zu erinnern.

Für die zweite der dermalen bekannten Modificationen des Mononitrophenols ist noch nicht experimentell nachgewiesen, welcher Reihe

der Benzolderivate sie zugehört; sie mag desshalb vorläufig kurzweg mit dem seither gebräuchlichen Namen Nitrophenol bezeichnet werden.

Für das zweifach nitrirte Phenol deutet die Theorie die Existenz von sechs isomeren Modificationen an. Ueber eine Modification liegen ausführlichere Untersuchungen vor; sie wird als Binitrophenol bezeichnet. Der von Beilstein und Hirzel in neuester Zeit, durch Einwirkung von Salpetersäure auf unreines (phenolhaltiges) Cumol dargestellte Körper (§. 1796) ist, wie es scheint, eine zweite isomere Modification.

Man kennt dermalen nur eine Modification des dreifach nitrirten Phenols; es ist die als Trinitrophenol, oder als Pikrinsäure bezeichnete Substanz.

1791. Chemischer Charakter und Umwandlungen. Die nitrirten Phenole zeigen in vieler Hinsicht grosse Aehnlichkeit mit dem Phenol selbst, und mehr noch mit den Chlor- Brom- und Jod-substitutionsproducten des Phenols. (§. 1785).

1) Der der Hydroxylgruppe zugehörige Wasserstoff ist durch Metalle, durch Alkoholradicale und auch durch Säureradicale ersetzbar.

Wie bei den Haloiderivaten des Phenols, so macht sich auch hier, und zwar in weit ausgeprägterer Weise, der Einfluss der den Wasserstoff ersetzenden Nitrogruppe geltend. Alle Nitroderivate des Phenols sind entschiedene Säuren; sie zersetzen mit Leichtigkeit kohlensaure Salze; sie sind um so stärkere Säuren, je öfter sie die Nitrogruppe enthalten.

Dieser schrittweise Einfluss der Nitrogruppe zeigt sich auch bei den ätherartigen Verbindungen der nitrirten Phenole. Der Methyl- und der Aethyläther des Binitrophenols werden wenigstens durch alkoholische Kalilösung, der Aethyläther des Trinitrophenols wird schon durch wässrige Kalilauge verseift.

Noch deutlicher tritt dieser Einfluss der Nitrogruppe bei den den Nitrophenolen entsprechenden Chloriden hervor; das dem Trinitrophenol zugehörige Chlorid (Trinitrochlorbenzol §. 1650) verhält sich, wie früher schon erwähnt, wie ein wahres Säurechlorid, insofern es schon mit Wasser doppelte Zersetzung zeigt.

2) Bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf nitrirte Phenole wird die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt; man hat so aus Binitrophenol das Binitrochlorbenzol (§. 1650) und aus Trinitrophenol das Trinitrochlorbenzol (Pikrylchlorid) erhalten.

3) Die Nitroderivate des Phenols können den vom Benzolkern noch vorhandenen Wasserstoff noch gegen Chlor, Brom und selbst gegen Jod austauschen; eine Eigenschaft, die andern Nitroderivaten abgeht. Es entstehen so Derivate des Phenols, welche gleichzeitig die Nitrogruppe und Haloide enthalten (§. 1801).

4) Werden nitrirte Phenole mit reducirenden Substanzen oder reducirenden Gemischen behandelt, so wird häufig die Nitrogruppe $N\Theta_2$

in die Amidgruppe NH_2 umgewandelt. Man kann so ein-, zwei- oder dreifach amidirte Phenole darstellen (§. 1807); oder auch Phenolderivate, welche gleichzeitig die Nitro- und die Amidgruppe enthalten.

Dass aus den amidirten Abkömmlingen des Phenols durch geeignete Behandlung entsprechende Diazoderivate erhalten werden können, wird später ausführlicher besprochen (§. 1815). Hier muss nur erwähnt werden, dass durch Zersetzung so dargestellter Diazoderivate, und folglich indirect aus nitrirten Phenolen entsprechende Jodphenole, und wohl auch Chlor- und Bromphenole werden erhalten werden können etc.

1792. Bildungsweisen der nitrirten Phenole. Auch in Bezug auf Bildungsweisen zeigen die nitrirten Abkömmlinge des Phenols eine grosse Analogie mit den Chlor- Brom- und Jod-substitutionsproducten (vgl. §. 1786).

1) Nitrirte Phenole entstehen leicht bei directer Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol. Man hat so die beiden Modificationen des Mononitrophenols, das Binitrophenol und das Trinitrophenol darstellen können.

Auch die oben erwähnte isomere Modification des Binitrophenols entsteht, wie Beilstein und Hirzel vermuthen, aus dem im angewandten Cumol enthaltenen Phenol.

Auch das Auftreten nitrirter Phenole bei Einwirkung von Salpetersäure auf andere Substanzen der aromatischen Gruppe erklärt sich, in vielen Fällen wenigstens, durch Nitriren des vorher gebildeten Phenols. So entstehen z. B. nitrirte Phenole bei Einwirkung von Salpetersäure auf Anilin (vgl. §. 1659), bei Zersetzung von salpetersaurem Diazobenzol durch Salpetersäure, oder selbst durch Wasser (vgl. §. 1748. I.), etc.

2) Aus nitrirten Anilinen sollten, durch Zersetzung der Diazoderivate, entsprechende Nitrophenole erhalten werden können; die isomeren Modificationen des Mononitro-anilins sollten so zwei isomere Mononitrophenole erzeugen und die Stellung dieser in den §. 1784 zusammengestellten Reihen der Biderivate des Benzols wäre dadurch nachgewiesen (wie durch die §. 1791. 4. erwähnte Reaction). Umwandlungen der Art sind bis jetzt nicht gelungen (Griess).

3) Die weniger nitrirten Derivate des Phenols können durch geeignete Reactionen aus den höher nitrirten Phenolderivaten erhalten werden.

Aus Trinitrophenol lässt sich z. B. leicht Binitrophenol erhalten, indem man zunächst zu Binitroamidophenol reducirt, dieses in Diazobinitrophenol überführt und dann die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt (Griess). In entsprechender Weise erhielt Griess aus Binitrophenol das oben (§. 1790) erwähnte Mononitrophenol.

4) Durch Zersetzung nitrirter Oxysäuren der aromatischen Gruppe ist bis jetzt nur ein Nitroderivat des Phenols dargestellt worden (vgl.

§. 1786). Aus Mononitrosalicylsäure kann nämlich Mononitrophenol erhalten werden, und zwar die als Orthonitrophenol bezeichnete Modification.

Aus Nitroderivaten der mit der Salicylsäure isomeren Säuren (Oxybenzoësäure, Paraoxybenzoësäure) sind noch keine Nitrophenole erhalten worden.

5) Durch Zersetzung nitrirter Anisole (§. 1822), also auch aus Nitroderivaten der Anissäure, können ebenfalls nitrirte Phenole dargestellt werden. Man hat so Binitrophenol und Trinitrophenol erhalten (Cahours).

6) Endlich verdient Erwähnung, dass bei Einwirkung von Salpetersäure auf aromatische Substanzen von complicirterer Zusammensetzung sehr häufig Nitroderivate des Phenols gebildet werden. Aus Indigo ist z. B. Mononitrophenol und Trinitrophenol erhalten worden. Das Trinitrophenol namentlich entsteht sehr häufig, als letztes, oder wenigstens vorletztes Zersetzungsproduct, wenn Körper der aromatischen Gruppe, oder wenn Rohmaterialien, die solche Körper enthalten, mit Salpetersäure behandelt werden.

1793. Mononitrophenole*). $\Theta_6H_4(N\Theta_2).\Theta H$. Man kennt mit Sicherheit bis jetzt 2 Verbindungen, welche sich von dem Phenol in der Art ableiten, dass 1 Atom Wasserstoff durch die Nitrogruppe vertreten wird**). Der Theorie nach sind 3 solcher Verbindungen möglich.

Die beiden bis jetzt bekannten Substanzen dieser Art entstehen, und zwar gleichzeitig, bei gemässigter Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol. Das Orthonitrophenol bildet sich ausserdem bei trockner Destillation der Nitrosalicylsäure.

Fritzsche erhielt 1839 bei Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo eine Substanz von der Zusammensetzung des einfach nitrirten Phenols; 1850 fand Hofmann eine gleich zusammengesetzte Verbindung unter den Zersetzungsproducten des Anilins durch salpetrige Säure oder Salpetersäure. Fritzsche erkannte beide Substanzen als identisch, lehrte hierauf 1857, gleichzeitig mit Hofmann, ihre directe Darstellung aus Phenol und beobachtete, dass durch diese Reaction zwei isomere Mononitrophenole erhalten werden, von denen das eine mit Wasserdämpfen flüchtig ist, während das andere unter diesen Umständen nicht destillirt. Die von Fritzsche und von Hofmann gegebenen Vorschriften geben nur wenig Ausbeute; ergiebiger ist das in neuester Zeit von Cook u. Schmitt befolgte Verfahren, nach welchem die beiden Säuren mit Leichtigkeit in beträchtlicher Menge erhalten werden können.

Darstellung. Man trägt in ein durch Wasser abgekühltes Gemisch von 2 Th. Salpetersäure von 1,34 sp. Gew. und 4 Th. Wasser nach und nach 1 Th. krystallisirtes Phenol ein, rührt um und trennt nach einiger Zeit das untere,

---

*) Vgl. Fritzsche, Ann. Chem. Pharm. CXI. 150; Hofman, ibid. LXXV. 358, CIII. 347; Schmitt u. Cook, Privatmittheilung.

**) Vgl. übrigens, Griess, Ann. Chem. Pharm. CXIII. 214.

schwarze Oel von der wässrigen, braunen Lösung, wäscht es mit Wasser und unterwirft es mit einer sehr grossen Menge Wasser übergossen (noch zweckmässiger in einem Dampfstrome, Körner) der Destillation. Man destillirt so lange das Destillat noch gelbe Farbe zeigt und der in der Retorte bleibende Antheil noch einen Geruch wahrnehmen lässt. Das Destillat enthält die gelbe, riechende Modification des Mononitrophenols, während das Orthonitrophenol in der Retorte zurückbleibt, und aus der rückständigen harzartigen Masse durch Auskochen mit viel Wasser zu erhalten ist (Schmitt und Cook). Auf diese Weise erhält man 30% des Phenols an Nitrophenol und 32% Orthonitrophenol (Körner).

1794. Orthonitrophenol, Isonitrophenol: $\Theta_6H_4(N\Theta_2).\Theta H$. Die Darstellung dieser Verbindung aus Phenol ist eben beschrieben; um sie aus Nitrosalicylsäure zu bereiten, destillirt man diese, mit Bimsstein gemischt, bei Rothglühhitze; man erhält so gegen 10% der angewandten Nitrosalicylsäure an rohem Orthonitrophenol (Schmitt u. Cook).

Das Orthonitrophenol scheidet sich aus der wässrigen Lösung in langen farblosen Nadeln aus, die am Lichte zum Theil rothe Farbe annehmen: aus Aether oder Weingeist wird es in dicken Krystallen von bräunlicher Farbe erhalten. Es schmilzt bei 110°, unter Wasser schon bei 48° und ist in höherer Temperatur fast ganz unzersetzt destillirbar. Das Orthonitrophenol ist eine wohlcharakterisirte Säure, die aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure austreibt.

Zinn und Salzsäure führen das Orthonitrophenol in Orthoamidophenol (§. 1807) über.

Das Kalisalz: $\Theta_6H_4(N\Theta_2).\Theta K + 2H_2\Theta$ bildet goldgelbe Krystallkrusten; die wässrige Lösung des Salzes setzt auf Zusatz von Essigsäure ein Salz $\Theta_6H_4(N\Theta_2)\Theta K.\Theta_6H_4(N\Theta_2).\Theta H$ in prismatischen Krystallen ab.

Das Barytsalz: $2[\Theta_6H_4(N\Theta_2).\Theta]\overset{''}{Ba} + 8H_2\Theta$ krystallisirt in braungelben Prismen; das neutrale Silbersalz ist ein scharlachrother Niederschlag.

1795. Nitrophenol: $\Theta_6H_4(N\Theta_2).\Theta H$. Das Nitrophenol krystallisirt in langen durchsichtigen Prismen von der Farbe des natürlich vorkommenmenden Schwefels; es schmilzt bei 45° (Fritzsche) und siedet bei 214°. Es hat einen nicht unangenehmen, aromatischen Geruch und süssen Geschmack. In Wasser ist es nur wenig löslich, Alkohol und Aether aber lösen es leicht. Die Lösungen reagiren sauer.

Bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure geht es leicht in Amidophenol (§. 1809) über; Schwefelwasserstoff bringt in einer alkalischen Lösung dieselbe Umwandlung hervor. Natriumamalgam wandelt es in alkalischer Lösung ebenfalls in Amidophenol um (Brunck).

Die Salze des Nitrophenols sind, je nach dem Wassergehalte, scharlachroth oder orangefarben. Das Kalisalz: $\Theta_6H_4(N\Theta_2)\Theta K.{}^1/_2H_2\Theta$ wird durch Sättigen des Nitrophenols mit kohlensaurem Kali dargestellt und krystallisirt beim Erkalten der siedenden wässrigen Lösung in orangerothen, flachen Nadeln, die bei 120° bis 130° das Krystallwasser verlieren und rothe Farbe annehmen (Fritzsche). Das

Natronsalz: $\Theta_6H_4(N\Theta_2).\Theta Na$ bildet scharlachrothe Krystalle; das **Barytsalz**: $2[\Theta_6H_4(N\Theta_2)\Theta]\overset{''}{Ba}$ wird durch Kochen von Barytwasser mit überschüssigem Nitrophenol bis der Ueberschuss des letzteren verjagt ist, erhalten und scheidet sich beim Erkalten in scharlachrothen Tafeln aus. Die löslichen Salze des Nitrophenols erzeugen mit essigsaurem Bleioxyd einen orangerothen Niederschlag. Das Silbersalz fällt beim Vermischen einer concentrirten Lösung des Natronsalzes mit salpetersaurem Silber als tief orangegelber, aus kleinen Nädelchen bestehender Niederschlag.

1796. Dinitrophenol *) $\Theta_6H_3(N\Theta_2)_2.\Theta H$. Wie schon oben §. 1790 erwähnt, ist nur eine Modification des Dinitrophenols genauer untersucht; für eine zweite liegen nur einige wenige Angaben vor. Die erste Säure bildet sich bei gemässigter Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol (Laurent) oder Orthonitrophenol (Isonitrophenol) (Körner); Cahours erhielt sie durch Verseifen von Dinitranisol (Dinitromethoxylbenzol §. 1822) mit weingeistiger Kalilauge und Griess als Zersetzungsproduct des Diazodinitrophenols (§. 1816) durch siedenden Weingeist. Die zweite Säure fanden Beilstein und Hirzel unter den Producten der Einwirkung von Salpetersäure auf rohes (phenolhaltiges) Cumol.

Darstellung. 1) Aus Phenol. Man fügt zu 5 Th. rohem Phenol (von 160° bis 190° Siedpunkt), das sich in einer sehr geräumigen Porzellanschale befindet, 6 Th. gewöhnliche Salpetersäure in kleinen Antheilen in der Art zu, dass man, sobald die äusserst heftige Einwirkung nachlässt, jedesmal von Neuem Säure in das Gemenge einträgt. In diesem Falle reicht die dadurch erzeugte Erhitzung gerade hin, die Zersetzung zu vollenden. Durch Auskochen der mit Wasser gewaschenen braunen Masse mit wässrigem Ammoniak bringt man die entstandene Dinitrophenylsäure als Ammoniaksalz in Lösung, während ein braunrother, harzartiger Körper ungelöst bleibt. Aus der so erhaltenen, sehr stark gefärbten Flüssigkeit setzt sich nach 24 Stunden das Ammoniaksalz als braune, kaum krystallinische Masse zu Boden. Man reinigt es durch häufiges Umkrystallisiren aus Wasser, zersetzt es in siedender wässriger Lösung durch Salpetersäure, filtrirt rasch von etwas ausgeschiedenem braunem Harze ab und krystallisirt die beim Erkalten anschiessende Dinitrophenylsäure zur völligen Reinigung mehrmals aus Alkohol um. — 2) aus Orthonitrophenol. Man übergiesst dasselbe mit dem gleichen Gewicht Salpetersäure von 50%, und erwärmt das Gemisch, in Quantitäten von nicht über 100 Gramm, einige Minuten bis Reaction eintritt; die Masse verflüssigt sich unter Entwicklung rother Dämpfe und erstarrt darauf zur blassgelben Krystallmasse, die man mit kaltem Wasser auswäscht und mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Kali zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Kalisalz in goldgelben Nadeln ab, deren wässrige Lösung, bei Siedhitze mit Salzsäure zersetzt, die reine Säure liefert. Dieses Verfahren giebt fast quantitative Ausbeute und ein absolut reines Product. (Körner.) 3) aus Trinitrophenol. Nach Griess erhält man das Dinitrophenol am einfachsten und von grosser Rein-

*) Laurent, Ann. Chem. Pharm. XLIII, 218. — Cahours, ibid. LXIX 237. — Griess, Ann. Chem. Pharm. CXIII 208. Körner, unveröffentl. Unters.

heit auf die Weise, dass man in mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol, nachdem man etwas erwärmt hat, so lange Pikraminsäure (Amidodinitrophenol §. 1812) einträgt, als sich noch Gasentwicklung zeigt, und den nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibenden Rückstand mit Wasser versetzt.

Eigenschaften. Das Dinitrophenol krystallisirt aus Weingeist in schwach gelblichen, rectangulären Tafeln; aus Wasser in fast weissen, farnkrautartigen Blättchen. Es schmilzt bei 104° (Laurent, bei 114° Körner) und lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt sublimiren. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich und auch in siedendem Wasser löst es sich nur sehr wenig; dagegen wird es von Aether ziemlich leicht gelöst. Heisser Alkohol löst etwa $^1/_4$ seines Gewichtes auf, scheidet es aber beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Das Dinitrophenol ist eine wohlcharakterisirte Säure und bildet gut krystallisirbare Salze, die den pikrinsauren sehr ähnlich sind.

Zersetzungen. Kochende Salpetersäure führt das Dinitrophenol rasch in Trinitrophenol über; Brom verwandelt es, nach Laurent, in Bromdinitrophenol (§. 1804), dagegen soll Chlor ohne Einwirkung sein. Durch Behandlung mit Jod und Jodsäure bei Gegenwart von Alkali entsteht Jodbinitrophenol (§. 1805, Körner); Schwefelammonium reducirt es zu Amidonitrophenol (§. 1810, Laurent und Gerhardt)|; Jodphosphor, bei Anwesenheit von Wasser, also concentrirte Jodwasserstoffsäure, und ebenso ein Gemisch von Zinn und Salzsäure, erzeugen Diamidophenol (§. 1811. Oppenheim und Pfaundler). Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure entsteht Chloranil (§. 1814, Hofmann); mit Chlorphosphor behandelt, liefert es neben Phosphoroxychlorid ein in Wasser unlösliches, nach einiger Zeit erstarrendes Oel, welches wahrscheinlich Dinitrochlorbenzol ist (§. 1650, Gerhardt). Rauchende Schwefelsäure löst es bei gelindem Erwärmen auf; es tritt dann eine von Gasentwicklung begleitete Zersetzung ein. Mit einer wässrigen Lösung von Cyankalium entsteht Metapurpursäure. (§. 1797. Pfaundler und Oppenheim).

Salze. Das Kalisalz krystallisirt mit $^1/_2$ Mol. Wasser in goldgelben sechsseitigen Nadeln; es löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser und ist auch in Weingeist löslich. Das Natronsalz bildet gelbe, seideglänzende, ziemlich lösliche Nadeln. Das Ammoniaksalz ist nur wenig löslich in Wasser und noch weniger in Alkohol und schiesst in goldgelben Nadeln an, die eine sehr beträchtliche Länge erreichen können. Das Barytsalz wird zuweilen in braunrothen Prismen, manchmal in langen, goldgelben Nadeln erhalten, die oft auf dem Filter in das gleichzusammengesetzte prismatische Salz übergehen. Das Silbersalz fällt beim Vermischen der Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber als rothgelber Niederschlag, der aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt.

Die von Hirzel und Beilstein*) erhaltene Modification des Binitro-

*) Zeitschr. f. Chem. 1866. 504.

phenol hatte sich aus Salpetersäure, die zur Oxydation von rohem Cumol gedient hatte, nach langem Stehen in Krystallbüscheln abgeschieden, die den Schmelzpunkt 110° zeigten. Sie unterscheidet sich von dem eben beschriebenen Dinitrophenol namentlich dadurch, dass sie in Wasser sehr leicht löslich ist. Das Kalk- und Barytsalz waren wenig löslich und konnten durch Fällung bereitet werden; das letztere wurde beim Umkrystallisiren in glänzenden Nadeln erhalten.

Die Vermuthung Beilsteins, dieses Dinitrophenol entspräche dem Ortho- (Iso-) Nitrophenol hat sich nicht bestätigt; Körner hat im Gegentheil gefunden, dass aus Orthonitrophenol gewöhnliches Dinitrophenol erhalten wird. (Siehe oben.)

1797. Metapurpursäure. Nachdem Baeyer und gleichzeitig Hlasiwetz die merkwürdige Umwandlung beobachtet hatten, welche das Trinitrophenol beim Erwärmen mit einer wässrigen Lösung von Cyankalium erfährt, indem es dadurch in das Kalisalz einer neuen, ihrer Aehnlichkeit mit Purpursäure halber Isopurpursäure (§. 1800) benannten Säure übergeht, haben Pfaundler und Oppenheim *) gefunden, dass auch Binitrophenol bei derselben Behandlung eine völlig analoge Veränderung erfährt. Die auf diese Weise als Kalisalz entstehende Säure, die im freien Zustande nicht bekannt ist, wird als Metapurpursäure bezeichnet.

Zur Darstellung dieses Kalisalzes, dem die Formel $\Theta_8H_5KN_4\Theta_4 + H_2\Theta$ zukommt, vermischt man eine 60° warme Lösung von 2 Th. Cyankalium allmälig mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Dinitrophenol; die Flüssigkeit färbt sich braunroth, entwickelt Ammoniak und scheidet Krystallflimmer aus, die durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren gereinigt werden. Das so erhaltene metapurpursaure Kali bildet eine dunkelrothe Masse mit grünlichem Metallglanz, die sich in Wasser und Alkohol mit tief kirschrother Farbe löst. Diese Lösungen riechen nach Cyansäure und geben mit Chlorbaryum, Chlorstrontium, schwefelsaurem Kupfer und salpetersaurem Silber braune Niederschläge.

1798. Trinitrophenol **), Trinitrophenylsäure, Trinitrocarbolsäure, Pikrinsäure etc. $\Theta_6H_2(N\Theta_2)_3.\Theta H$. Diese Säure, ein Product der Einwirkung der Salpetersäure auf die verschiedenartigsten organischen Stoffe, ist schon seit langer Zeit bekannt.

Woulfe hat schon 1771 die Beobachtung gemacht, dass bei Behandlung von Indigo mit Salpetersäure eine gelbe Flüssigkeit entsteht, die Leinwand und Seide gelb färbt; Quatremère und Disjonval bestätigten 1780 diese Angaben; Haus-

*) Jahresber. 1865. 527.

**) Vgl. besonders: Dumas, Ann. Chem. Pharm. IX. 80; XXXIX. 350; Laurent, ibid. XLIII. 219; XLVIII. 338; Delalande, ibid. XLV. 339; Hofmann, ibid. XLVII. 72; Berzelius, ibid. XLVIII. 337; Stenhouse, ibid. LVII. 87. LXVI. 248; Marchand, ibid. XLVIII. 336; LII. 345.

mann erkannte 1788 den so entstehenden Körper als eigenthümlich, bemerkte seinen bitteren Geschmack und seine saure Natur. Welter erhielt das Trinitrophenol 1799 aus Seide und Salpetersäure zuerst rein und krystallisirt, stellte das Kalisalz dar und beobachtete, dass dieses in der Hitze verpufft. Seitdem ist diese, häufig als Welter's Bitter bezeichnete Säure von verschiedenen Chemikern untersucht worden. Liebig legte ihr den Namen Kohlenstickstoffsäure (Carbazotsäure) bei; Dumas stellte zuerst ihre Zusammensetzung fest und nannte sie Pikrinsäure; Laurent erkannte 1842 ihre Beziehungen zum Phenol und zeigte, dass sie als das Trinitrosubstitutionsproduct desselben angesehen werden muss (Nitrophenissäure).

Bildung. Die Pikrinsäure bildet sich bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol und viele seiner Derivate. Wie schon oben erwähnt, kann sie auch aus einer sehr beträchtlichen Anzahl anderer organischer Verbindungen erhalten werden. So entsteht sie z. B. aus Anilin, aus Salicylsäure, Salicin, Indigo und anderen Salicylverbindungen, aus Benzoe, Perubalsam und Acaroidharz (von Xanthorrhoea hastilis), aus Palmholz, Seide, Wolle etc., immer bei Behandlung mit Salpetersäure. Die von Schunk aus Aloë mit Salpetersäure dargestellte Chrysolepinsäure, sowie die von Cahours durch Verseifung des Trinitroanisols (§. 1822) mit Kalilauge gewonnene Pikranissäure sind jetzt ebenfalls als identisch mit Pikrinsäure erkannt.

Darstellung. Zur Darstellung wird jetzt wohl nur noch Phenol verwandt. Da die Einwirkung der Salpetersäure äusserst heftig ist, so muss diese portionsweise und mit Vorsicht zugesetzt werden; erst gegen das Ende hin wird die Masse, um die Reaction zu erleichtern, erwärmt. Die mit Wasser verdünnte Lösung scheidet beim Erkalten eine gelbliche Masse aus, der durch Waschen mit Wasser die anhängende Salpetersäure entzogen wird.

Reinigung *). Um die so gewonnene rohe Pikrinsäure zu reinigen, sind hauptsächlich zwei verschiedene Methoden in Anwendung. Nach der einen wird das Rohproduct mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, welche gleichzeitig entstandene harzartige Substanzen verhältnissmässig wenig löst und aus der die Pikrinsäure leichter krystallisirt als aus Wasser. Dieses Verfahren ist mit beträchtlichen Verlusten verbunden und liefert die Pikrinsäure niemals vollkommen frei von Verunreinigungen. Eine bessere Methode besteht darin, die rohe Pikrinsäure in ein Salz zu verwandeln, welches leicht gereinigt werden kann, und die Säure aus dem reinen Salze wieder abzuscheiden. Für Darstellung im Kleinen ist das in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem aber leicht lösliche Kalisalz besonders geeignet; bei fabrikmässigem Betriebe wird die Säure besser an Natron gebunden, indem man die heisse wässrige Lösung mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt. Aus der heiss filtrirten Lösung des Natronsalzes scheidet sich dieses auf Zusatz von Soda krystallisirt ab und wird in heisser wässriger Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure zersetzt. (Lea **).)

---

*) Hofmann. International exhibition, Report. 135.

**) Jahresber. 1861, 635.

Eigenschaften. Die Pikrinsäure krystallisirt aus Wasser oder Weingeist in blassgelben, stark glänzenden Blättchen, aus Aether beim freiwilligen Verdunsten in grossen, citrongelben Säulen. Sie schmilzt bei 117° zum braungelben Oel, lässt sich bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt verflüchtigen, verpufft aber bei zu raschem Erhitzen. Sie löst sich in 160 Th. Wasser von 5°, in 81 Th. von 20° und in 26 Th. von 77°. Die Lösungen reagiren sauer und sind viel tiefer gelb gefärbt, als die feste Säure. Sie färben Wolle, Seide u. s. w. echt gelb. Die Pikrinsäure geht, ausser mit Basen, auch mit einigen Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Naphtalin etc. Verbindungen ein.

Zersetzungen. Chlorgas oder Bleichkalk (letzterer schon in der Kälte) zersetzen sie in Chlorpikrin (§. 1263) und Chloranil (§. 1852); Brom wirkt analog. Beim Digeriren mit einer Mischung von Eisenvitriol und überschüssigem Barytwasser erzeugt sie Pikraminsäure (Dinitroamidophenol §. 1812). Schwefelammonium, sowie Kupferchlorür oder nascirender Wasserstoff, bewirken dieselbe Zersetzung. Beim Kochen mit starker Kalilauge entwickelt sie Ammoniak und erzeugt eine braune Lösung, aus der Alkohol ein in gelben Nadeln krystallisirendes Salz auszieht. Nach Roussin und nach Beilstein führt Zinn und Salzsäure die Pikrinsäure in Pikramin (§. 1813) über. Beim Erwärmen einer concentrirten wässrigen Lösung von Pikrinsäure mit Jodphosphor entsteht, nach Lautemann, ebenfalls Pikramin. Durch Behandlung von Pikrinsäure mit Cyankaliumlösung entsteht Isopurpursäure (§. 1800). Fünffach Chlorphosphor erzeugt mit Pikrinsäure Pikrylchlorid (Trinitrochlorbenzol §. 1650).

Salze. Pikrinsaures Kali: $\Theta_6H_2(N\Theta_2)_3\Theta K$ stellt gelbe Nadeln dar, welche, aus verdünnter Lösung erhalten, lebhaftes Farbenspiel zeigen. Es löst sich in 260 Th. Wasser von 15° und 14 Th. siedendem, aber nicht in Alkohol. Es färbt sich beim Erhitzen roth und verpufft in stärkerer Hitze heftig. Pikrinsaures Natron bildet gelbe, seideglänzende Nadeln, die in etwa 10 Th. Wasser von 15° löslich sind. Es wird aus der wässrigen Lösung auf Zusatz von Soda ausgefällt. Pikrinsaures Ammoniak krystallisirt in gelben glänzenden Nadeln, die sich schwer in Wasser und Alkohol lösen. Pikrinsaurer Baryt: $2[\Theta_6H_2(N\Theta_2)_3\Theta]\overset{''}{Ba} + 5H_2\Theta$; tief gelbe in Wasser sehr lösliche Prismen. Das neutrale Bleisalz: $2[\Theta_6H_2(N\Theta_2)_3\Theta]\overset{''}{Pb}$ wird durch Vermischung siedender Lösungen von essigsaurem Blei und pikrinsauren Alkalien unter Zusatz von etwas Essigsäure dargestellt und schiesst beim Erkalten in braunen Nadeln an. Ein basisches Bleisalz von der Formel: $2[\Theta_6H_2(N\Theta_2)\Theta]\overset{''}{Pb} + 4\overset{''}{Pb}\Theta$ wird durch Fällen einer verdünnten siedenden Lösung von essigsaurem Blei mit einer ammoniakischen Lösung von pikrinsaurem Ammoniak erhalten und stellt ein tief gelbes, krystallinisches Pulver dar. Das Silbersalz: $\Theta_6H_2(N\Theta_2)_3\Theta Ag$ bildet gelbe, seideglänzende Nadeln, die in Wasser sehr löslich sind. D. Müller hat in neuester Zeit eine grosse Zahl

von s. g. Doppelsalzen, welche zwei verschiedene Metalle enthalten, beschrieben *).

Verbindungen der Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen. Die Pikrinsäure vereinigt sich mit Benzol und einigen anderen Kohlenwasserstoffen zu krystallisirten Verbindungen. Dieses Verhalten lässt sich benutzen, um verschiedene Kohlenwasserstoffe von einander zu trennen **). 1799.

Die Benzolverbindung: Θ_6H_6, $\Theta_6H_2(N\Theta_2)_3\Theta H$, scheidet sich beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Benzol in blassgelben, durchsichtigen Krystallen aus, die in einer Atmosphäre von Benzol unverändert bleiben, aber an trockener Luft das Benzol wieder vollständig verlieren. Die Verbindung schmilzt bei 149°; sie löst sich unzersetzt in Alkohol, Aether und Benzol, wird aber durch siedendes Wasser langsam zersetzt (Fritzsche).

Analoge Verbindungen der Pikrinsäure mit anderen Kohlenwasserstoffen, wie Naphtalin, Anthracen etc. sind gelegentlich dieser beschrieben.

Isopurpursäure*), Pikrocyaminsäure. Schlieper hat zuerst die rothe Färbung bemerkt, welche beim Zusammenbringen von Pikrinsäure mit löslichen Cyanmetallen eintritt; Carey Lea nahm den so entstehenden rothen Körper für Pikraminsäure. Baeyer und gleichzeitig Hlasiwetz zeigten dann, dass durch diese Reaction Salze einer eigenthümlichen Säure gebildet werden, der Baeyer die Formel: $\Theta_8H_3N_5\Theta_5$ und den Namen Pikrocyaminsäure beilegte, während Hlasiwetz sie als Isopurpursäure bezeichnete und ihre Zusammensetzung durch die Formel $\Theta_8H_5N_5\Theta_6$ ausdrückte, welche sich von der ersteren um die Elemente des Wassers unterscheidet. Der von Baeyer gegebenen Formel nach könnte diese Säure als Pikrinsäure betrachtet werden, in der $N\Theta_2$ durch $N\Theta y_2$ ersetzt wäre. Die Formel von Hlasiwetz ist zugleich die der Purpursäure (§. 1171), mit der die Verbindung in der That sehr viel Aehnlichkeit hat. 1800.

Die Säure selbst ist ebensowenig wie die Purpursäure im freien Zustande bekannt.

Man erhält das Kalisalz durch Eintröpfeln einer heissen Auflösung von 1 Th. Pikrinsäure in 9 Th. Wasser in eine auf etwa 60° erwärmte Lösung von 2 Th. Cyankalium in 4 Th. Wasser. Die Flüssigkeit nimmt sogleich eine tief

---

*) D. Müller, Zeitschr. f. Chem. 1865. 189.

**) Fritzsche, Ann. Chem. Pharm. CIX, 247.

***) Vgl. bes. Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. CX. 289. — Baeyer, Jahresber. 1859. 458.

blutrothe Farbe an, zeigt starken Geruch nach Blausäure und Ammoniak und wird beim Erkalten zum Krystallbrei, der abgepresst, mit wenig Wasser zerrieben und erhitzt, mit kaltem Wasser abgewaschen und aus einer grossen Menge siedenden Wassers umkrystallisirt wird. Das Salz scheidet sich so in braunrothen, schuppigen Krystallen aus, die das Licht grün reflectiren. Es ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem leichter löslich und färbt schon in sehr geringer Menge grosse Quantitäten Wasser schön roth. Verdünnter Alkohol löst es gleichfalls. Die Krystalle verpuffen bei 215° mit starkem Knall, ebenso in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure. Die Lösung des Salzes wird von Silber-, Blei-, Quecksilber- und Barytsalzen gefällt; Kalk-, Strontian-, Zink- und Kupfersalze bringen damit keine Fällung hervor. Kohlensaures Kali scheidet das Salz aus der wässrigen Lösung ab; Cyan lässt sich in der Lösung der Salze auf gewöhnlichem Wege nicht nachweisen; beim Glühen mit Natronkalk treten nur 2 Atom Stickstoff als Ammoniak auf.

Versetzt man eine concentrirte Lösung des Kalisalzes mit einer Säure, so tritt bald Zersetzung ein, die Flüssigkeit färbt sich braungelb, es entwickelt sich ein stechender Geruch und zugleich scheiden sich braune Flocken aus, wie sie bei Zersetzung von Cyanverbindungen häufig vorkommen; das Filtrat liefert beim Abdampfen eine gelbbraune, unkrystallisirbare Masse.

Das Ammoniaksalz: $\Theta_8H_4(NH_4)N_5\Theta_6$, wird durch Zusatz von Salmiak zur concentrirten Lösung des Kalisalzes dargestellt und bildet kleine, braunrothe Krystalle mit grünem Metallglanz, die sich krystallographisch und optisch genau wie Murexid verhalten.

Barytsalz. Chlorbarium giebt mit der concentrirten Lösung des Kalisalzes einen zinnoberrothen Niederschlag, der in kaltem Wasser schwer löslich ist, von heissem aber leicht gelöst wird.

Das Kalksalz wird durch Vermischen einer heissen, gesättigten Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium erhalten und stellt lange, grüne, metallglänzende Nadeln dar, die bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung: $2(\Theta_8H_7N_5\Theta_6).\overset{\prime\prime}{\Theta}a + 3H_2\Theta$ besitzen.

Die Lösung des Kalisalzes nimmt auf Zusatz von Aetzkalilösung eine dunkelviolette Farbe an und lässt einen ebenso gefärbten Niederschlag fallen, der indessen sehr bald missfarbig wird. Das Barytsalz zeigt gegen Barytwasser dasselbe Verhalten.

Phenolderivate, welche gleichzeitig die Nitrogruppe und Haloide enthalten.

1801. Für Substitutionsproducte des Phenols, in welchen gleichzeitig die Nitrogruppe $N\Theta_2$ und Chlor, Brom, oder Jod (oder sogar mehrere dieser Haloide zusammen) enthalten sind, ist eine sehr beträchtliche Anzahl isomerer Modificationen möglich; und diese Körper bieten desshalb, in Bezug auf Isomerie, ein ganz besonderes Interesse. Eine Zusammenstellung aller, der Theorie nach möglichen Modificationen, und eine ausführliche Besprechung der Ursache dieser Isomerieen kann hier wohl umgangen werden; es ist leicht, die §. 1602 angedeuteten Grundsätze auf die hier zu besprechenden Substanzen anzuwenden. Wenn man bedenkt, dass schon die einfachsten hierher gehörigen Verbindungen als

Benzolderivate anzusehen sind, die an der Stelle des Wasserstoffs, drei verschiedene Elemente oder Gruppen enthalten (z. B.: Br, $N\Theta_2$, ΘH), so sieht man leicht, dass die früher entwickelten Principien (§. 1602) weiter ausgedehnt werden müssen, um auf die hier abzuhandelnden Körper anwendbar zu werden. Man sieht ferner, dass bei den hier zu besprechenden Substanzen eine Verschiedenheit der Reihenfolge der den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Atome und Gruppen die Anzahl der möglichen Isomerieen besonders gross macht.

Ueber den chemischen Charakter dieser complicirteren Phenolderivate ist Nichts Besonderes zu erwähnen; sie verhalten sich einerseits den Chlor-, Brom- und Jod-substitutionsproducten, andererseits den Nitroderivaten des Phenols sehr ähnlich; sie vereinigen, bis zu einem gewissen Grad, den chemischen Charakter beider (vgl. §§. 1785, 1791).

Bildungsweisen. Sämmtliche Bildungsweisen der complicirteren Phenolderivate sind denjenigen völlig analog, die gelegentlich der Chlor-, Brom- und Jod-substitutionsproducte, und der Nitroderivate besprochen wurden.

1) In Chlor-, Brom- und in Jod-substitutionsproducte des Phenols kann durch Behandeln mit Salpetersäure die Nitrogruppe eingeführt werden.

Auf diese Weise erhielten Laurent und Delbos das einfach-nitrirte Bichlorphenol. Griess und Dubois stellten so zweifach nitrirtes Monochlorphenol dar. Körner bereitete auf demselben Weg das nitrirte Bibromphenol und das binitrirte Monobromphenol.

Auch die Jodderivate des Phenols können, wie früher schon erwähnt, nitrirt werden (vgl. §. 1785.). Bei Ortho-jodphenol tritt zwar ein Theil des Jod's aus, aber man erhält doch nitrirtes Jodphenol; das Parajodphenol ist beständiger, es nitrirt sich direct und ohne dass Jod eliminirt wird. (Körner).

2) Nitroderivate des Phenols werden bei Einwirkung von Brom direct bromirt, und man kann ebenso, durch Behandeln mit Jod und Jodsäure, Jod in sie einführen.

Schon Laurent hatte aus Binitrophenol bromirtes Binitrophenol dargestellt. In neuester Zeit haben Körner und Brunck in Orthonitrophenol und in das isomere Nitrophenol sowohl Brom als Jod eingeführt; und zwar ein oder zwei Atome dieser Haloide. Körner hat ferner Binitrophenol in jodirtes Binitrophenol umgewandelt. Er hat endlich in Nitrophenol zunächst Brom und dann Jod einzuführen vermocht, und so Jod-brom-nitrophenol dargestellt.

3) Es ist einleuchtend, dass die zwei eben erwähnten Reactionen combinirt, also nach einander in Anwendung gebracht werden können.

Das Nitrophenol kann z. B. zunächst bromirt, und das so erzeugte Bromnitrophenol dann nitrirt werden. (Körner).

4) Man kann weiter zur Darstellung complicirterer Phenolderivate

die schon häufig besprochenen Zersetzungen der Diazoderivate zu Hülfe nehmen.

Man kann z. B. aus Trinitrophenol zunächst Binitro-amido-phenol (§. 1812) darstellen, dieses in Diazo-binitrophenol (§. 1815.) umwandeln, und dann durch Jodwasserstoff zersetzen. Es entsteht so Binitro-jodphenol (Körner).

Man könnte sich der Zersetzung der Diazoderivate vielleicht auch noch in anderer Weise bedienen. Aus einem complicirteren Substitutionsproduct des Anilins, aus Bromnitranilin, z. B. könnte vielleicht, durch Zersetzung der entsprechenden Diazoverbindung, ein Brom-nitrophenol erhalten werden.

5) Complicirtere Substitutionsderivate des Phenols können endlich aus Substitutionsproducten solcher Körper erhalten werden, die bei geeigneter Zersetzung Phenol zu erzeugen im Stande sind.

Hierher gehört, z. B. die von Piria beobachtete Bildung von Nitro-bijodphenol bei Einwirkung von Jod und Kali auf Nitrosalicylsäure.

Es bedarf kaum besonderer Erwähnung, dass ein sorgfältiges Studium derartiger Substitutionsproducte des Phenols für die allgemeine Theorie der aromatischen Verbindungen von ungemeiner Bedeutung ist, und dass es über die Ursache der Isomerieen die wichtigsten Aufschlüsse verspricht.

In der nachfolgenden Einzelbeschreibung der hierher gehörigen Benzolderivate sind die Namen so weit als thunlich so gewählt, dass sie die Art der Darstellung ausdrücken. Das durch Nitriren von Bibromphenol dargestellte Product ist z. B. als Nitro-bibromphenol bezeichnet; die gleichzusammengesetzten Körper, die durch Einführung von zwei Atomen Brom in Nitrophenol und in das isomere Orthonitrophenol entstehen, werden als Bibrom-nitrophenol und Bibromorthonitrophenol bezeichnet, etc.

1802. Uebersicht. Mononitromonochlorphenol ist noch nicht dargestellt; ebensowenig ist es versucht in Orthonitrophenol oder in das isomere Nitrophenol Chlor einzuführen. Binitrochlorphenol hat Dubois durch Nitriren des, aus Phenol erhaltenen, reinen Monochlorphenols dargestellt; man kennt ausserdem seit längerer Zeit eine in verschiedenen Eigenschaften von dieser abweichende Säure von gleicher Zusammensetzung, welche von Griess in der Art erhalten wurde, dass er das Rohproduct der Einwirkung von Chlor auf Phenol mit Salpetersäure behandelte. Da die Säure von Griess möglicherweise aus Bichlorphenol entstanden, und aus diesem Grunde mit der aus reinem Monochlorphenol gewonnenen vielleicht nur isomer ist, so sind beide im Folgenden vorläufig getrennt abgehandelt. Neue Untersuchungen müssen zeigen, ob hier wirklich Isomerie vorliegt oder ob die Ursache der Verschiedenheit nur auf dem verschiedenen Grad der Reinheit beider Substanzen beruht. Nitrobichlorphenol ist bis jetzt nur durch Nitriren des rohen Bichlorphenols erhalten. (Laurent und Delbos).

Nitromonobromphenol. Eine Säure von dieser Zusammensetzung ist bis jetzt nicht durch Nitriren von Monobromphenol dargestellt; dagegen erhielt Brunck durch Bromiren von Ortho-Nitrophenol und von Nitrophenol zwei isomere Säuren, welchen jene Formel zukommt und die als Brom-orthonitrophenol und Bromnitrophenol bezeichnet sind. Brombinitrophenol. Eine Säure, welche zweimal die Nitrogruppe und 1 Brom enthält, hat Laurent durch Auflösen des Binitrophenols in erwärmtem Brom dargestellt (Brombinitrophenol); eine hiervon verschiedene Säure von gleicher Zusammensetzung geht aus Monobromphenol bei Behandlung mit einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure hervor. Mit dem so dargestellten Binitrobromphenol ist, nach Körner, das Nitrobromnitrophenol identisch, welches man erhält, wenn das gebromte Nitrophenol nitrirt wird. Nitrobibromphenol. Aus Bibromphenol hat Körner durch Einführung der Nitrogruppe das Nitrobibromphenol dargestellt; zwei gleich zusammengesetzte unter sich verschiedene Säuren, das Bibromnitrophenol und das Bibromorthonitrophenol hat Brunck durch Einwirkung von Brom auf Nitrophenol und auf Orthonitrophenol erhalten. Die Säure aus Nitrophenol ist mit jener aus Bibromphenol identisch.

Nitrojodphenol. Nur das früher beschriebene Parajodphenol ist bis jetzt nitrirt worden; doch ist das entstehende Product noch nicht näher untersucht. Man kennt jedoch verschiedene Verbindungen von der Zusammensetzung des nitrirten Jodphenols: sie entstehen bei Behandlung von Nitrophenol und von Orthonitrophenol mit Jod und Jodsäure in alkalischer Lösung; auch die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Diazonitrophenol führt zu einer Verbindung von jener Formel. (Körner.) Alle diese Säuren sind nur noch sehr unvollständig untersucht. Jodbinitrophenol hat Körner durch Jodiren des Binitrophenols dargestellt. Eine Verbindung, der dieselbe Formel zukommt, entsteht bei Zersetzung des Diazodinitrophenols mit Jodwasserstoff. (Körner.) Ob beide Verbindungen isomer oder identisch sind, ist noch nicht mit Bestimmtheit ermittelt. Nitrobijodphenol ist noch nicht aus Bijodphenol erhalten worden; zwei Körper von der Zusammensetzung des nitrirten Bijodphenols entstehen bei Einwirkung von Jod und Jodsäure bei Gegenwart von Alkali auf Orthonitrophenol und auf Nitrophenol (Körner); sie sind als Bijod-orthonitrophenol und Bijodnitrophenol bezeichnet. Ein gleichzusammengesetzter Körper wurde bereits von Piria 1840 durch Einwirkung von Jod auf nitrosalicylsaures Kali in siedender stark alkalischer Lösung erhalten, aber nicht weiter untersucht.

Jodbromnitrophenol entsteht bei Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Nitrobromphenol in alkalischer Lösung. (Körner).

Einzelbeschreibung.

Binitrochlorphenol $\Theta_6H_2Cl(N\Theta_2)_2 . \Theta H$. Wie schon oben erwähnt, erhielt Griess 1859 durch Nitriren des Rohproductes der ersten 1803.

Einwirkung von Chlor auf Phenol ein Substitutionsproduct, dem diese Formel zukommt; in neuester Zeit hat Dubois durch Behandlung des aus Phenol gewonnenen reinen Monochlorphenols eine gleich zusammengesetzte Verbindung dargestellt, die in einigen Eigenschaften von der ersteren abweicht und mit ihr vielleicht nur isomer ist, weshalb beide Säuren hier getrennt abgehandelt werden sollen.

I. Säure aus reinem Monochlorphenol*). Sie entsteht leicht beim Auflösen desselben in Salpetersäure von 50%; das Gemisch erwärmt sich sehr stark und scheidet nach einigen Stunden die Verbindung als braungelbe, krystallinische Masse aus. Durch Waschen mit Wasser, Binden an Kali und Zersetzung des durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigten Salzes mit Salzsäure erhält man sie rein. Sie bildet strohgelbe Nadeln, ist wenig löslich in kaltem, etwas löslich in heissem Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol oder Aether. Sie schmilzt bei 81° und erstarrt wieder bei 69°; in kleiner Menge auf Platinblech erhitzt verflüchtigt sie sich leicht, in grössern Quantitäten explodirt sie beim Erhitzen. Die Salze dieser Säure sind sämmtlich schwer löslich in kaltem Wasser, werden aber leicht von heissem gelöst.

Das Kalisalz erscheint in rothen, haarförmigen, häufig gekrümmten Nadeln; das Natronsalz bildet verworrene Aggregate, die in ihrem Habitus an Flechtenarten erinnern. Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen, gelben Nadeln, während das Silbersalz in stark glänzenden, rothen Nadeln anschiesst. Das in Wasser fast unlösliche Bleisalz stellt orangerothe Nädelchen dar.

II. Die gleich zusammengesetzte Säure von Griess**), die möglicherweise aus Bi- oder gar Trichlorphenol entsteht und dann mit der eben abgehandelten vielleicht nur isomer ist, wird erhalten, wenn das Product 15 stündiger Einwirkung eines raschen Chlorstroms auf etwa 500 Gramm Phenol, portionsweise in gewöhnliche Salpetersäure eingetragen wird. Schon in der Kälte findet lebhafte Reaction statt, die man gegen Ende durch gelinde Wärme unterstützt. Man befreit die entstandene rothe, ölartige Masse durch Waschen mit Wasser von Salpetersäure und gebildeter Oxalsäure, neutralisirt mit Ammoniak, krystallisirt das entstehende, krystallinische Magma aus siedendem Wasser um, und scheidet aus dem reinen Ammoniaksalz mit Salpetersäure die Dinitrochlorphenylsäure ab. Sie krystallisirt in wasserfreien, blassgelben Blättchen, ist wenig löslich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten wieder vollständig ab; Alkohol, Aether, sowie Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lösen sie leichter. Sie schmilzt bei 103°, erstarrt wieder bei 95° und ist ohne Zersetzung sublimirbar. Schwefelammonium

*) Dubois, Zeitschr. f. Chem. 1866. 706.

**) Griess, Ann. Chem. Pharm. CIX. 286.

verwandelt sie in Amidonitrochlorphenylsäure (§. 1810). Die Salze sind gut krystallisirbar und sämmtlich wenig löslich in Wasser.

Das Kaliumsalz krystallisirt in orangegelben, glänzenden Nadeln, das Ammoniaksalz bildet gelbe, im reflectirten Licht grüne Nadeln und beginnt schon bei 100° zu sublimiren. Das Silbersalz erscheint in karminrothen Blättchen mit grünem Farbenspiel.

Nitrodichlorphenol. $\Theta_6H_2Cl_2(N\Theta_2).\Theta H$ entsteht bei Behandlung von Dichlorphenol mit Salpetersäure. Nach Laurent und Delbos*) kann man geradezu das durch längere Einwirkung von Chlor auf Phenol erhaltene Gemenge von Dichlorphenol mit Trichlorphenol mit Salpetersäure zum Sieden erhitzen und das Product, nach dem Waschen mit wenig Wasser, mit Ammoniak neutralisiren. Aus dem durch Umkrystallisiren gereinigten Ammoniaksalz wird die Säure mit Salpetersäure abgeschieden. Sie krystallisirt in gelben Säulen, die sich wenig in Wasser, leicht in kochendem Alkohol und Aether lösen. Das Kalisalz: $\Theta_6H_2Cl_2(N\Theta_2)\Theta K$, krystallisirt in gelben Blättchen, die Farbenspiel von gelb in carmoisinroth zeigen; das Ammoniaksalz in orangerothen Nadeln.

1804. Monobrom-orthonitrophenol**): $\Theta_6H_3Br(N\Theta_2).\Theta H$. Entsteht leicht aus Orthonitrophenol beim Zutropfen der berechneten Menge Brom und ist nur schwer ganz rein zu erhalten. Um dies zu erreichen, erhitzt man das Rohproduct mit Wasser und kohlensaurem Baryt zum Sieden und lässt fractionirt krystallisiren. Die Anfangs ausgeschiedenen Krystalle enthalten das Barytsalz des bigebromten Orthonitrophenols in Form goldgelber, platter Nadeln beigemengt. Aus den Mutterlaugen scheidet sich der bromorthonitrophensaure Baryt in kurzen, büschelförmig gruppirten, dunkel orangegelben Nadeln ab; aus dem durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Salze wird die Säure durch Salzsäure abgeschieden.

Das Monobromorthonitrophenol krystallisirt aus der warm gesättigten wässrigen Lösung in farblosen Nadeln, aus Aether in weissen atlasglänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 102°, unter Wasser schon weit unter dem Siedpunkt desselben; es kann nicht unzersetzt verflüchtigt werden. In Wasser ist es selbst in der Wärme nur sehr wenig löslich; Alkohol und Aether lösen es dagegen sehr leicht.

Das Kalisalz ist äusserst löslich in Wasser und scheidet sich beim Verdunsten in röthlich-gelben Krusten ab; das Natronsalz ist ebenfalls sehr löslich; es krystallisirt in kleinen, citrongelben Nädelchen, die über Schwefelsäure Wasser verlieren und roth werden. Das Barytsalz $[\Theta_6H_3Br.N\Theta_2.\Theta]_2Ba + 3H_2\Theta$ krystallisirt in kurzen, orangerothen Nadeln; aus concentrirten Lösungen wird ein

*) Journ. pract. Chem. XL. 382. Jahresber. 1847. 540.

**) Brunck, unveröffentl. Unters.

Barytsalz mit anderem Wassergehalt in rothen Prismen erhalten, die schon unter der Flüssigkeit in das erstere Salz übergehen. Das Silbersalz bildet feine rothe Nädelchen, die sich nur wenig in Wasser lösen.

Monobromnitrophenol: $\Theta_6H_3(N\Theta_2)Br.\Theta H$ *). Entsteht leicht beim Zutröpfeln der erforderlichen Menge Brom zu gepulvertem Nitrophenol und lässt sich von etwas unzersetzt gebliebenem Nitrophenol und von etwas gleichzeitig gebildetem Bibromnitrophenol in der Art trennen, dass man das mit Wasser ausgewaschene Rohproduct durch Behandlung mit kohlensaurem Kali in das Kalisalz überführt, dieses durch Umkrystallisiren reinigt und durch Salzsäure zersetzt.

Die Säure krystallisirt aus Weingeist in kleinen, tiefgelben Plättchen; aus Aether in grossen, gut ausgebildeten Prismen. Sie schmilzt bei 88°, sublimirt etwas und lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Auch mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Sie ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Weingeist, leicht löslich in heissem Weingeist und sehr leicht löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. Sie zersetzt, wie sich aus der Darstellung ergiebt, hohlensaure Salze mit Leichtigkeit und erzeugt gut krystallisirende Salze. Brom führt sie in Bibromnitrophenol über, identisch mit dem von Körner durch Nitriren das Bibromphenols entstehenden Nitrobibromphenol (Brunck). Trägt man sie in ein Gemisch von Kalisalpeter und Schwefelsäure ein, so entsteht Nitrobromnitrophenol, welches mit dem durch Nitriren von Monobromphenol gewonnenen Binitrobromphenol identisch ist (Körner).

Das Kalisalz: $\Theta_6H_3Br.(N\Theta_2).\Theta K + 2H_2\Theta$, krystallisirt in tief blutrothen, zugespitzten, durchsichtigen Nadeln, die luftbeständig sind und von Wasser leicht gelöst werden. Das Barytsalz fällt beim Vermischen der Lösung des Kalisalzes mit Chlorbaryum als krystallinischer Niederschlag, der in siedendem Wasser löslich ist und daraus beim Erkalten in rothen, rhombischen Blättchen krystallisirt, die goldgelben Metallglanz zeigen. Es ist wasserfrei. Das Silbersalz fällt beim Zusammenbringen des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber als braunrother, flockiger Niederschlag, der bei längerem Verweilen unter der Flüssigkeit krystallinisch und dicht wird. Es ist so gut wie unlöslich in Wasser. Beim Eintragen des trocknen Silbersalzes in stark überschüssiges Jodmethyl entsteht der Methyläther. (§. 1828; Körner).

Bibrom-orthonitrophenol $\Theta_6H_2Br_2(N\Theta_2).\Theta H$ erhielt Brunck **) durch Behandlung von Orthonitrophenol (139 Th.) mit Brom (320 Th.). Durch Waschen mit Wasser, Binden an Kali und Zersetzen des durch Umkrystallisiren gereinigten Kalisalzes erhält man es rein. Es krystallisirt aus Weingeist in kleinen, farblosen Prismen, die bei 141° schmelzen; es zersetzt sich wenige Grad über dem Schmelzpunkt. Von Wasser

*) Brunck, unveröffentlichte Untersuchung.

**) Unveröffentlichte Untersuchung.

wird es kaum gelöst; heisser Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff lösen es leicht.

Das Kalisalz: $\Theta_6H_2Br_2N\Theta_2.\Theta K$, stellt lange, garbenförmig gruppirte Nadeln dar, die orangegelbe Farbe besitzen, es löst sich leicht in heissem Wasser, wenig in kaltem. Ausserdem existirt noch ein wasserhaltiges Kalisalz in hellgelben Blättchen; es enthält 2 Mol. $H_2\Theta$. — Das Barytsalz: $2[\Theta_6H_2Br_2N\Theta_2.\Theta]Ba + 10H_2\Theta$ bildet gelbe, durchsichtige, flache Nadeln, die an der Luft rasch Wasser verlieren und dabei eine rothe Farbe annehmen. Das Silbersalz ist wasserfrei und bildet feine, gelbliche Nädelchen, die kaum in Wasser löslich sind.

Nitrobibromphenol, Bibromnitrophenol *). Aus dem Bibromphenol erhält man diese Säure durch Eintragen in ein kalt gehaltenes Gemisch von Kalisalpeter und Schwefelsäure als orangerothe Masse. Durch Waschen mit Wasser, Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist, Umwandlung in das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Kalisalz und Zersetzen desselben mit Salzsäure erhält man sie rein. (Körner.) Dieselbe Säure entsteht, nach Brunck, bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf Nitrophenol.

Sie krystallisirt aus Weingeist in grossen, goldgelben Prismen, die bei 117,5° schmelzen; sie ist leicht sublimirbar und kann bei vorsichtigem Erhitzen unverändert destillirt werden. Auch mit Wasserdampf ist sie flüchtig.

Das Kalisalz: $\Theta_6H_2Br_2N\Theta_2.\Theta K$, bildet platte, scharlachrothe Nadeln, die goldgelben Metallglanz besitzen; es ist schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich ziemlich leicht in heissem und noch leichter in Weingeist. Das Barytsalz ist ein orangerother, das Silbersalz ein tief braunrother Niederschlag.

Nitrobromnitrophenol. Binitrobromphenol **): $\Theta_6H_2(N\Theta_2)_2Br.\Theta H$ entsteht leicht, wenn Monobromphenol (§. 1788) in ein kalt gehaltenes Gemisch von Kalisalpeter mit Schwefelsäure eingetragen wird; man lässt etwa 5 Minuten einwirken, giesst in Wasser, wäscht die ausfallende gelbe, harzartige Masse mit Wasser aus, führt sie in das Kalisalz über, das durch Umkrystallisiren gereinigt und dann mit Salzsäure zersetzt wird. Auch das oben beschriebene Monobromnitrophenol liefert bei gleicher Behandlung dieselbe Verbindung.

Sie ist in kaltem Wasser kaum löslich, wird aber von heissem etwas gelöst und schiesst daraus in blassgelben Nädelchen an. Aus Aether, in dem sie leicht löslich ist, krystallisirt sie in grossen, orangegelben Säulen. Sie löst sich leicht in Alkohol, schmilzt bei 78° und ist bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig.

Das Kalisalz krystallisirt aus heissem Wasser in rothen Nädelchen, die

*) Körner, Ann. Chem. Pharm. CXXXVII. 207. Brunck, unveröffentlichte Unters.
**) Körner, Ann. Chem. Pharm. CXXXVII 205; und unveröffentlichte Unters.

grünen Metallglanz besitzen und lebhaftes Farbenspiel von goldgrün in Roth zeigen; es löst sich nur schwer in kaltem Wasser oder Weingeist, leichter in heissem Wasser.

Brombinitrophenol (Von Laurent als Binitrobromphenol bezeichnet). $\Theta_6H_2(N\Theta_2)_2Br.\Theta H$, erhielt Laurent*) durch Auflösen von Binitrophenol in erwärmtem Brom; die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle werden mit Wasser gewaschen und in Aether gelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich die Säure in grossen, schwefelgelben, monoklinischen Prismen ab; aus Wasser oder Weingeist krystallisirt sie in Nadeln. Sie schmilzt bei 110° und ist bei vorsichtigem Erhitzen unverändert flüchtig. Sie löst sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol und noch leichter in Aether. Siedende Salpetersäure verwandelt sie in Pikrinsäure.

Das Kalisalz krystallisirt in gelben, seideglänzenden, in Wasser und Alkohol wenig löslichen, flachen Nadeln; das Ammoniaksalz bildet gelbe, achtseitige Nadeln; das Barytsalz: $2[\Theta_6H_2Br(N\Theta_2)_2\Theta]\overset{''}{Ba} + 4H_2\Theta$ krystallisirt in tief gelben Nadeln, das Silbersalz stellt einen gelben, durchscheinenden Niederschlag dar.

1805. Nitrojodphenole**): $\Theta_6H_3J(N\Theta_2).\Theta H$. Die Entstehung verschiedener, nach dieser Formel zusammengesetzter Verbindungen ist oben beschrieben; dieselben sind noch sehr unvollständig bekannt. Die Säure aus Nitrophenol giebt ein rothes Kalisalz; die aus Orthonitrophenol ein gelbes.

Bijodorthonitrophenol: $\Theta_6H_2J_2(N\Theta_2).\Theta H$, erhielt Körner durch gleichzeitige Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Orthonitrophenol in alkalischer Lösung unter Anwendung der durch die Gleichung

$$5\Theta_6H_4(N\Theta_2)\Theta H + 4J_2 + 2HJ\Theta_3 = 5\Theta_6H_2J_2(N\Theta_2)\Theta H + 6H_2\Theta$$

geforderten Quantitäten. Bei Zusatz von Salzsäure fällt die Säure als weisses Pulver.

Bei dieser Darstellung fällt beim Ansäuren neben der Säure gleichzeitig noch etwas freies Jod und es bleibt folglich eine gewisse Menge unjodirte Säure beigemischt. Desshalb macht man nach dem Ansäuren wieder alkalisch, säuert dann abermals an und wiederholt dies so oft bis sich kein Jod mehr zeigt.

Die Säure ist weiss; sie krystallisirt aus Aether in farblosen Prismen, die an der Luft augenblicklich blass schwefelgelbe Färbung annehmen. Die Salze sind gelb.

---

*) Rev. scientif. VI. 65.

**) Körner, unveröffentl. Unters.

Das Kalisalz bildet concentrisch gruppirte, goldgelbe Nadeln, die in gewisser Richtung gesehen, Farbenspiel in Violett zeigen. Das Silbersalz fällt beim Vermischen der Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber als blass gelblicher, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Mit dieser Säure ist wahrscheinlich die von Piria *) durch Behandlung von Nitrosalicylsäure mit Jod und siedender Kalilauge erhaltene, nicht weiter untersuchte Bijodnitrophenylsäure identisch.

Bijodnitrophenol: $\Theta_6H_2J_2(N\Theta_2)\Theta H$. Die Darstellung dieser Verbindung aus Nitrophenol ist völlig analog der des vorigen Substitutionsproductes aus Orthonitrophenol. Die Säure fällt beim Ansäuren der alkalischen Lösung mit Salzsäure als tief gelbes Pulver aus. Sie ist schwerlöslich in Wasser, löst sich aber gut in heissem Alkohol oder Aether.

Die Alkalisalze sind tief braun und haben lebhaften Goldglanz. Sie lösen sich in Wasser und auch in Weingeist.

Das Kalisalz stellt rothbraune, flache Nadeln dar, die sich ziemlich in heissem, sehr wenig in kaltem Wasser lösen; es ist wasserfrei. Das Natronsalz krystallisirt mit 1 Mol $H_2\Theta$ aus Weingeist in tief braunen, lebhaft goldglänzenden Prismen: sein Pulver ist blutroth.

Jodbinitrophenol: $\Theta_6H_2(N\Theta_2)_2J.\Theta H$. Binitrophenol liefert bei Behandlung mit Jod und Jodsäure in alkalischer Lösung diese Säure. Sie schmilzt bei 114°, ist blassgelb, löst sich kaum in Wasser, leichter in Alkohol oder Aether. Sie schmilzt unter Wasser und verflüchtigt sich ziemlich stark mit den Wasserdämpfen. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in fast farblosen, farnkrautartigen Blättchen, aus Weingeist in glasglänzenden Prismen.

Das Kalisalz krystallisirt aus Wasser in goldgelben Blättchen, aus Weingeist in durchsichtigen, goldgelben Nadeln von hohem Glanz. Das Barytsalz bildet gelbe Plättchen. (Körner).

Eine gleichzusammengesetzte, vielleicht mit der vorigen identische Säure entsteht, nach Körner, bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Diazodinitrophenol (§. 1816). Sie krystallisirt aus Weingeist in feinen, blassgelben Nädelchen und giebt Salze, die mit denen der vorigen fast übereinstimmen.

Jodbromnitrophenol: $\Theta_6H_2(N\Theta_2)JBr.\Theta H$ entsteht bei Behandlung von Mononitromonobromphenol mit Jod und Jodsäure bei Gegenwart von überschüssigem Alkali. (Körner). Es ist kaum löslich in Wasser, krystallisirt aus Aether in grossen, goldgelben Prismen und verflüchtigt sich in erheblicher Menge mit den Wasserdämpfen. Die Salze sind schwer löslich in kaltem Wasser, die der Al-

*) Comptes rend. XVI. 187.

kalien sind gut krystallisirbar und stehen in allen ihren Eigenschaften genau in der Mitte zwischen jenen des Bibromnitrophenols und denen des Bijodnitrophenols.

Das Kalisalz bildet braunrothe, flache Nadeln mit lebhaftem Goldglanz; es ist wasserfrei, während das Natronsalz mit 1 Mol. Krystallwasser in noch dunkler braunen Prismen erhalten wird. Baryt-, Blei- und Silbersalz stellen unlösliche Niederschläge dar.

Amidoderivate des Phenols.

1806. Die Nitroderivate des Phenols (§. 1790) erzeugen bei geeigneter Reduction Amidoderivate; die Nitrogruppe $N\Theta_2$ wird also in die Amidogruppe NH_2 umgewandelt.

Dem einfach nitrirten Phenol entspricht das einfach amidirte Phenol:

$\Theta_6H_4.N\Theta_2.\Theta H$	$\Theta_6H_4.NH_2.\Theta H$
Mononitrophenol.	Monamidophenol.

Da aber zwei isomere Modificationen des Mononitrophenols bekannt sind (§. 1790), so konnten auch zwei isomere Monamidophenole dargestellt werden. Man erhält,

aus Orthonitrophenol das Orthoamidophenol.
„ Nitrophenol „ Amidophenol.

Man sieht leicht, dass diese amidirten Phenole in der Mitte stehen zwischen den früher beschriebenen Diamidobenzolen (Phenylendiamin §. 1702) und den später abzuhandelnden Bihydroxylderivaten des Benzols (§. 1836):

$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$	$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\\Theta H\end{matrix}\right.$	$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta H\\\Theta H\end{matrix}\right.$
Diamidobenzol (Phenylendiamin.)	Amido-hydroxylbenzol. (Amidophenol.)	Dihydroxylbenzol. (z. B. Hydrochinon.)

Es wurde oben bereits erwähnt, dass das aus Orthonitrophenol entstehende Amidophenol, wie Körner in neuester Zeit beobachtet hat, bei Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon erzeugt. Es verhält sich in dieser Beziehung genau wie die §. 1703 als Phenylendiamin (Orthophenylendiamin) beschriebene Modification des Diamidobenzols. Es zeigt dies deutlich, dass in beiden Körpern die den Wasserstoff des Benzols vertretenden Gruppen entsprechende Orte einnehmen, und zwar dieselben, an welchen im Hydrochinon die beiden Wasserreste ΘH befindlich sind. Das Ortho-amidophenol und das Orthonitro-

phenol, aus welchem es entsteht, reihen sich so der §. 1784. zusammengestellten Orthoreihe der Biderivate des Benzols ein.

Das zweifach nitrirte Phenol kann zur Bildung zweier Amidoderivate Veranlassung geben. Man kann entweder nur eine der beiden Nitrogruppen, oder man kann beide in die Amidogruppe umwandeln:

$$\Theta_6H_3\left\{\begin{matrix}N\Theta_2\\N\Theta_2\\\Theta H\end{matrix}\right.\qquad \Theta_6H_3\left\{\begin{matrix}N\Theta_2\\NH_2\\\Theta H\end{matrix}\right.\qquad \Theta_6H_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\\\Theta H\end{matrix}\right.$$

Binitrophenol. Amido-nitrophenol. Biamidophenol.

Dem dreifach nitrirten Phenol entsprechen offenbar drei Amidoderivate; insofern die drei Nitrogruppen nach einander in die Amidogruppe übergeführt werden können.

$$\Theta_6H_2\left\{\begin{matrix}N\Theta_2\\N\Theta_2\\N\Theta_2\\\Theta H\end{matrix}\right.\qquad \Theta_6H_2\left\{\begin{matrix}N\Theta_2\\N\Theta_2\\NH_2\\\Theta H\end{matrix}\right.\qquad \Theta_6H_2\left\{\begin{matrix}N\Theta_2\\NH_2\\NH_2\\\Theta H\end{matrix}\right.\qquad \Theta_6H_2\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\\NH_2\\\Theta H\end{matrix}\right.$$

Trinitrophenol. (Pikrinsäure.) Amido-binitrophenol. (Pikraminsäure.) Biamidonitrophenol. (unbekannt.) Triamidophenol. (Pikramin.)

Von diesen drei Substitutionsproducten des Trinitrophenols sind bis jetzt nur zwei bekannt; das Biamidonitrophenol ist noch nicht dargestellt; das Triamidophenol ist das früher schon besprochene Prikramin (§. 1707 und §. 1812).

Substitutionsproducte dieser Amidoderivate des Phenols sind noch nicht aus vorher gebildeten Amidoderivaten erhalten worden. Zu ihrer Darstellung bietet sich noch ein zweiter Weg; nämlich Reduction solcher Phenolderivate, die neben der Nitrogruppe noch Haloide enthalten. Auf diesem Weg ist von Griess ein Körper bereitet worden, der als Chlorsubstitutionsproduct des Amidonitrophenols angesehen werden kann. Es ist das durch Reduction des Binitrochlorphenols entstehende Amido-nitrochlorphenol.

Es ist einleuchtend, dass auch die durch unvollständige Reduction des Binitrophenols und des Trinitrophenols entstehenden Körper als derartige Substitutionsproducte amidirter Phenole angesehen werden können; das Amido-nitrophenol kann als einfach nitrirtes, das Amidobinitrophenol als zweifach nitrirtes Amidophenol betrachtet werden.

1807. Chemischer Charakter. Das Verhalten der hier abzuhandelnden Substanzen ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass ein Theil dieser Körper neben der Hydroxylgruppe noch die Amidogruppe, aber auch nur die Amidogruppe enthalten, während in anderen ausserdem noch die Nitrogruppe enthalten ist. Die hier zu besprechenden Verbin-

dungen zerfallen in zwei Reihen; in nur amidirte Phenole und in Nitroderivate amidirter Phenole.

Amidophenole.		Nitro-amidophenole.	
Monamido-phenol:	$\Theta_6H_4(NH_2).\Theta H$	Nitro-amidophenol:	$\Theta_6H_3(N\Theta_2)(NH_2).\Theta H$
Diamidophenol:	$\Theta_6H_3(NH_2)_2.\Theta H$	Binitro-amidophenol:	$\Theta_6H_2(N\Theta_2)_2(NH_2).\Theta H$
Triamidophenol:	$\Theta_6H_2(NH_2)_3.\Theta H$		

Für die Amidophenole könnte noch, bis zu einem gewissen Grade, der Charakter des Phenols selbst erwartet werden. Man kann sich indessen nicht darüber wundern, dass dieser Charakter durch Eintritt der basischen Amidgruppe wesentlich modificirt worden ist. In der That konnte in keinem der drei Amidophenole der der Hydroxylgruppe zugehörige Wasserstoff durch Metalle ersetzt, oder es konnten wenigstens keine wohlcharakterisirten salzartigen Verbindungen erhalten werden. Die Amidophenole verbinden sich dagegen direct, durch Addition mit Säuren und liefern so den Ammoniaksalzen vergleichbare Verbindungen; der vom Ammoniak herrührende Rest NH_2 hat also die ihn im Allgemeinen charakterisirende Eigenschaft beibehalten. Das Monamidophenol, und zwar die beiden Modificationen dieses Körpers, das Amidophenol und das Ortho-amidophenol, verbinden sich mit einem Molecül Salzsäure; das Triamidophenol tritt mit drei Molecülen Jodwasserstoffsäure, etc. in Verbindung. Wie in zahlreichen analogen Fällen, so wird auch hier die Basicität der Amidoderivate zunächst durch die Anwesenheit des Ammoniakrestes veranlasst, und dann durch die Anzahl der vorhandenen Ammoniakreste gemessen.

In den Nitro-amidophenolen wirkt die saure Natur der Nitrogruppe der basischen Natur des Ammoniakrestes entgegen. Daher kommt es, dass einerseits der Wasserstoff der Hydroxylgruppe noch durch Metalle vertreten werden kann, während andererseits keine additionellen Verbindungen mit Säuren beobachtet wurden.

Das Binitro-amidophenol, in welchem der Einfluss der sauren Nitrogruppe vorwiegt, zeigt das Verhalten einer wahren Säure; es bildet leicht wohlcharakterisirte Salze. Dasselbe gilt von dem ihm analogen Nitro-amidochlorphenol. Im Nitro-amidophenol ist der Einfluss der Nitrogruppe weniger fühlbar; die Substanz erzeugt zwar salzartige Verbindungen, diese enthalten aber auf 1 Aeq. Metall zwei Molecüle des Phenolderivats; die Ammoniakverbindung verliert zudem beim Eindampfen die Base und hinterlässt Nitro-amidophenol.

Den Amidophenolen und den Nitro-amidophenolen entsprechen ätherartige Verbindungen, also Körper, die auch als Amidoderivate oder als nitrirte Amidoderivate der früher erwähnten Phenoläther angesehen werden können. Substanzen der Art sind bis jetzt nicht durch Einführung von Alkoholradicalen in die hier abzuhandelnden Phenolderivate erhalten worden; sie sind §§. 1824 ff. beschrieben.

Dass die Nitrogruppe der nitrirten Amidophenole durch weitere Reduction ebenfalls in die Amidogruppe umgewandelt werden kann, bedarf keiner besonderen Erwähnung. Ebenso genügt es, hier darauf aufmerksam zu machen, dass die Amidgruppe aller, auch der nitrirten Amidophenole, wie bei anderen Amidoderivaten, in verschiedener Weise modificirt werden kann. Durch oxydirende Einflüsse kann z. B. aus Triamidophenol ein Körper erhalten werden, der mit den Azoderivaten (§§. 1729 ff.) eine gewisse Aehnlichkeit zeigt (vgl. §. 1814). Durch Einwirkung von salpetriger Säure werden aus Amido-binitrophenol, aus Amido-nitrophenol und aus Amidonitro-chlorphenol Diazoderivate erhalten (vgl. §. 1815).

Der vom Benzolkern noch vorhandene Wasserstoff ist in den amidirten Phenolen offenbar, in geeigneten Bedingungen wenigstens, noch der Substitution fähig. Es wurde oben bereits erwähnt, dass durch Substitution fertig gebildeter Amidophenole bis jetzt keine Substitutionsderivate der Art erhalten worden sind.

1808. Bildung der amidirten Phenole. Die wichtigste Bildungsweise der Amidophenole wurde oben bereits besprochen; sie beruht auf Reduction der nitrirten Phenole. Diese Reduction kann im Allgemeinen durch alle die Reductionsmittel hervorgebracht werden, die §. 1654 zusammengestellt sind; die leichte Zersetzbarkeit der Producte schliesst indessen einige der dort erwähnten Reductionsmittel aus. Die Angabe der für die einzelnen Substanzen geeignetsten Reductionsmethoden bleibt der Specialbeschreibung vorbehalten.

Aus amidirten Anisolen (Phenyläthern §. 1824) sind bis jetzt, durch Spaltung, keine amidirten Phenole erhalten worden.

Dass Amidoderivate der drei isomeren Oxybenzoësäuren amidirte Phenole müssen erzeugen können, ist nach dem, was gelegentlich der Chlor-, Brom-, Jod- und Nitro-substitutionsproducte des Phenols erwähnt wurde (vgl. §§. 1786, 1792.) leicht verständlich. In der That entsteht aus Amidosalicylsäure, wie Schmitt fand, ein Monamidophenol, und zwar Ortho-amidophenol (Oxyanilin):

$$\Theta_6H_3\begin{cases}\Theta\Theta_2H\\ \Theta H\\ NH_2\end{cases} = \Theta_6H_4\begin{cases}\Theta H\\ NH_2\end{cases} + \Theta\Theta_2$$

Amidosalicylsäure. Amidophenol.

1809. Ortho-amidophenol und Amidophenol: $\Theta_6H_4(NH_2).\Theta H$ *). Die beiden §§. 1794. 1795 beschriebenen Nitrophenole gehen bei Ein-

*) Schmitt und Cook, Privatmittheilung.

wirkung geeigneter Reductionsmittel in Amidoderivate über. Hofmann*) beobachtete diese Umwandlung für das Nitrophenol und bewirkte die Reduction durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung; Fritzsche**) stellte zuerst das Ortho-amidophenol dar und verwandte Eisen und Essigsäure als Reductionsmittel. Diese Verbindung ist identisch mit dem von Schmitt***) durch Destillation von Amidosalicylsäure gewonnenen Oxyanilin.

Zur Darstellung dieser Verbindungen reducirt man die entsprechenden Nitrophenole am besten mit Zinn und Salzsäure, entfernt die überschüssige Salzsäure durch Eindampfen und das Zinn, nach Zusatz von viel Wasser, durch Schwefelwasserstoff. Die erhaltenen Lösungen müssen im Schwefelwasserstoffstrome eingedampft werden, da sie sich sonst rasch dunkel färben und zersetzen. Aus Nitrophenol bekommt man so farblose nadelförmige Krystalle von salzsaurem Amidophenol; aus dem Ortho-nitrophenol werden farblose Tafeln von salzsaurem Ortho-amidophenol erhalten.

Orthoamidophenol. Es wird aus der Salzsäureverbindung durch kohlensaure Alkalien als bräunlich rothes, krystallinisches Pulver abgeschieden. Es löst sich bei 0° in 90 Th. Wasser und 22 Th. abs. Alkohol und setzt sich aus beiden Lösungen nur theilweise krystallinisch ab. Das Orthoamidophenol reagirt nur schwach sauer und ist in reinem Zustande geruch- und geschmacklos. Es sublimirt unter theilweiser Zersetzung und schmilzt bei 170°. Die sublimirte Verbindung ist farblos. Mit salpetersaurem Silberoxyd, mit Schwefelsäure, etc. färbt sie sich roth.

Die in Tafeln krystallisirende Salzsäureverbindung löst sich bei 0° in 1,4 Th. Wasser und 10 Th. abs. Alkohol. Schwefelsaures Orthoamidophenol krystallisirt in dünnen Nadeln. Das Essigsäuresalz schmilzt bei 183° und löst sich bei 0° in 9 Th. Wasser und 12 Th. Alkohol.

Amidophenol. Das Amidophenol fällt auf Zusatz von kohlensaurem Kali zur wässrigen Lösung der Salzsäureverbindung krystallinisch. Schmitt und Cook erhielten so lichtbraune, rhombische Täfelchen, die sich selbst unter der Flüssigkeit rasch zersetzten. Wenn die Salzsäureverbindung rein ist, bekommt man das Amidophenol in völlig weissen, perlglänzenden, rhombischen Schuppen (Körner). Es löst sich in 59 Th. Wasser von 0°, in 23 Th. Alkohol, viel leichter in Aether. Es schmilzt bei 170°, und sublimirt schon in niederer Temperatur in farblosen, rhombischen Tafeln.

Salzsaures Amidophenol bildet lange Nadeln, löst sich bei 0° in 1,25 Th. Wasser und 2,86 Th. Alkohol. Die Schwefelsäureverbindung: $2(\Theta_6H_4.NH_2.\Theta H).H_2S\Theta_4$ krystallisirt in rhombischen Prismen. Die Essigsäureverbindung $\Theta_6H_4.NH_2.\Theta H.\Theta_2H_4\Theta_2$ schmilzt bei 150° und löst sich bei 0° in 65 Th. Wasser und 40 Th. Alkohol.

*) Ann. Chem. Pharm. CIII. 351.
**) ibid. CX. 166.
***) Zeitschr. f. Chem. 1864. 280.

1810. **Amidonitrophenol:** $\Theta_6H_3(NH_2)(N\Theta_2).\Theta H$; 1849 von Laurent und Gerhardt *) entdeckt. Wenn dinitrophenylsaures Ammoniak (§. 1796) mit Schwefelammonium erwärmt wird, tritt sehr bald eine heftige Reaction ein und es entsteht eine fast schwarze Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten grosse, schwarzbraune Nadeln absetzen, die durch Kochen mit Essigsäure von dem überschüssigen Schwefelammonium befreit und dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden können. Diese Krystalle sind die Amidonitrophenylsäure; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $\Theta_6H_3.NH_2.N\Theta_2.\Theta H + 2H_2\Theta$. Sie sind schwarzbraun, lösen sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Wird die alkoholische oder ätherische Lösung derselben mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht Diazonitrophenol (§. 1815).

Von den Salzen ist nur ein Kalisalz: $\Theta_6H_3.NH_2.N\Theta_2.\Theta K$, $\Theta_6H_3.NH_2.N\Theta_2.\Theta H$ und ein Silbersalz: $\Theta_6H_3.NH_2.N\Theta_2.\Theta Ag$, $\Theta_6H_3.NH_2.N\Theta_2.\Theta H$ analysirt. Das Kalisalz stellt dunkelrothe Warzen dar; das Silbersalz bildet einen dunkelbraungelben Niederschlag. Beide Salze sind s. g. saure Salze; sie enthalten auf 2 Molec. Säure nur ein At. Metall und zeigen deutlich, wie die entschieden sauren Eigenschaften des Binitrophenols durch Umwandlung einer Nitrogruppe in die Amidogruppe abnehmen.

Als ein Chlorsubstitutionsproduct des Amidonitrophenols kann das von Griess **) durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Dinitrochlorphenol (§. 1803) erhaltene **Amidonitrochlorphenol** aufgefasst werden; die Reduction geht in gelinder Wärme sehr leicht vor sich; man filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel ab, engt das Filtrat stark ein, zersetzt mit Essigsäure und reinigt die niederfallende rohe Säure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Sie enthält im lufttrocknen Zustande noch $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, das sie bei 100° verliert. Ihr Schmelzpunkt liegt gegen 160°; stärker erhitzt sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung. Sie löst sich wenig in kaltem Wasser; die heiss gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Haufwerk von sehr dünnen, messinggelben Nadeln. Alkohol und Aether lösen sie leicht. Beim Kochen mit Salpetersäure wird sie leicht zerstört; salpetrige Säure führt sie in Diazonitrochlorphenol (§. 1815) über.

Salze. Das Ammoniaksalz krystallisirt in gelbrothen Nadeln; das Barytsalz bildet braunrothe, leicht lösliche Krystalle; das Bleisalz: $2(\Theta_6H_2.NH_2.N\Theta_2.Cl.\Theta)\overset{''}{Pb}$ ist ein rothbrauner Niederschlag.

1811. **Diamidophenol:** $\Theta_6H_3(NH_2)(NH_2).\Theta H$. Diese Verbindung ist noch nicht im reinen Zustande erhalten worden. Das von Oppenheim

*) Ann. Chem. Pharm. LXXV. 68.
**) ibid. CIX. 286.

und Pfaundler *) durch die Einwirkung von Jodphosphor auf eine concentrirte wässerige Lösung von Dinitrophenol (§. 1796) erhaltene krystallinische Jodür scheint die Jodwasserstoffverbindung des Diamidophenols zu sein.

1812. Amidodinitrophenol, Pikraminsäure **): $\Theta_6H_2(NH_2)(N\Theta_2)_2.\Theta H$. Zur Darstellung dieser Verbindung wird eine kalt gesättigte Auflösung von Pikrinsäure mit Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt.

Nach dem Abdestilliren des Weingeists bleibt pikraminsaures Ammoniak in rothen Krystallen zurück; auf Zusatz von Essigsäure zur filtrirten wässrigen Lösung dieses Salzes fällt die Pikraminsäure in rothen, glänzenden Nadeln nieder (Girard). Durch abermaliges Auflösen in Ammoniak und Abscheiden durch Essigsäure gewinnt man sie rein. Die von Wöhler durch Einwirkung von Eisenvitriol auf Pikrinsäure gewonnene Nitrohämatinsäure wurde von Pugh als identisch mit Pikraminsäure erkannt.

Die Pikraminsäure schmilzt bei 165°; sie zersetzt sich bei trockner Destillation. Starke Salpetersäure führt sie nach Girard und nach Pugh in Pikrinsäure über; nach Wöhler und nach C. Lea findet diese Umwandlung nicht statt. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Pikraminsäure entsteht Diazodinitrophenol (§. 1816); trägt man aber Pikraminsäure in warmen, mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol ein, so lange noch Stickgas entwickelt wird, so erhält man Dinitrophenol (Griess, §. 1796).

Von den Salzen der Pikraminsäure wird das Kalisalz durch Zersetzung der heissen Lösung des Ammoniaksalzes mit Kalilauge erhalten und scheidet sich beim Erkalten in rothen, durchsichtigen Tafeln aus, die $\Theta_6H_2(N\Theta_2)_2(NH_2)\Theta K$ sind.

Das Ammoniaksalz, dessen Darstellung oben gegeben wurde, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung in tief orangerothen Tafeln. Es schmilzt bei 165°. Das Silbersalz: $\Theta_6H_2(N\Theta_2)_2(NH_2).\Theta Ag$ ist ein ziegelrother Niederschlag, der sich am Lichte schwärzt.

1813. Triamidophenol: $\Theta_6H_3(NH_2)_3\Theta = \Theta_6H_2(NH_2)_3.\Theta H$. Es ist dies die §. 1707, auf die Analysen von Lautemann hin, als Triamidobenzol beschriebene und häufig als Pikramin bezeichnete Verbindung. Seitdem hat Heintzel ***) die dort ausgesprochene Vermuthung bestätigt und das s. g. Pikramin als Triamidophenol erkannt.

Heintzel bereitete das Triamidophenol sowohl durch Reduction von Trinitrophenol (Pikrinsäure) mit Zinn und Salzsäure, als durch Einwirkung von

*) Bullet. soc. chim. IV. 102. (1865).

**) Vgl. bes. Girard, Journ. pract. Chem. LIX. 142. Wöhler, Pogg. Ann. XIII. 488. Pugh. Ann. Chem. Pharm. XCVI. 83. C. Lea, Jahresber. 1861. 687.

***) Privatmittheilung.

Phosphorjodür auf Pikrinsäure. 1). Pikrinsäure (1 Th.), Zinn (4 Th.) und gewöhnliche Salzsäure (15 Th.) werden gemischt und gelinde erwärmt; es tritt bald eine heftige Reaction ein und die klare Flüssigkeit setzt beim Erkalten kleine silberglänzende Blättchen ab, die aus einer Verbindung von salzsaurem Triamidophenol mit Zinnchlorür bestehen. 2). Der aus 50 Th. Jod und 10 Th. Phosphor dargestellte Jodphosphor wird mit einer heissen concentrirten Lösung von 4 Th. Pikrinsäure übergossen; es tritt eine heftige Reaction ein und beim Erkalten scheiden sich lange, seideglänzende Nadeln von jodwasserstoffsaurem Triamidophenol aus.

Das Triamidophenol selbst konnte aus keiner seiner Verbindungen isolirt werden.

Die Zinnchlorürverbindung des salzsauren Triamidophenols, deren Darstellung eben angeben wurde, ist sehr löslich in Wasser und in Alkohol; sie wird aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure gefällt. Sie bildet kleine, silberglänzende Blättchen, von der Formel: $\Theta_6H_2(\Theta H)(NH_2)_3.3HCl + \overset{''}{Sn}Cl_2$. Wird aus der wässrigen Lösung dieser Verbindung das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und das wasserhelle Filtrat mit viel Salzsäure versetzt, so scheiden sich lange, weisse Nadeln von salzsaurem Triamidophenol aus: $\Theta_6H_2(\Theta H)(NH_2)_3.3HCl$, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Das jodwasserstoffsaure Triamidophenol bildet weisse, seideglänzende, in Wasser sehr lösliche Nadeln: $\Theta_6H_2(\Theta H)(NH_2)_3.3HJ$. Aus der wässrigen Lösung des jodwasserstoffsauren Triamidophenols wird, gerade so wie aus der Lösung des salzsauren, durch überschüssige Salzsäure salzsaures Triamidophenol gefällt. Fügt man zur alkoholischen Lösung des salzsauren Triamidophenols verdünnte Schwefelsäure, so entsteht ein weisser, amorpher Niederschlag von neutralem schwefelsaurem Triamidophenol: $[\Theta_6H_2(\Theta H)(NH_2)_3]_2, 3H_2S\Theta_4$, welches in Wasser sehr löslich ist. Aus der wässrigen Lösung fällen Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure die entsprechenden Verbindungen. Ferrocyankalium erzeugt einen weissen krystallinischen Niederschlag von ferrocyanwasserstoffsaurem Triamidophenol.

Alle Triamidophenolverbindungen färben schwach alkalische Flüssigkeiten, schon gewöhnliches, schwach alkalisch reagirendes Brunnenwasser, intensiv blau. Das salzsaure Triamidophenol erzeugt mit Eisenchlorid blaue Krystalle von salzsaurem Azotriamidophenol (§. 1814). Das jodwasserstoffsaure Triamidophenol verhält sich ebenso.

Azoderivate des Phenols.

1814. Man hat bis jetzt aus den Nitroderivaten des Phenols durch Reduction keine Substanzen dargestellt, welche dem Azobenzol (§. 1729) und verwandten Körpern analog wären. Durch Oxydation ist aus Triamidophenol schon von Lautemann ein Körper erhalten worden, der mit dem Azobenzol eine gewisse Aehnlichkeit zeigt. Diese Substanz, die sich in Form schön stahlblau glänzender Nadeln abscheidet, wenn eine concentrirte wässrige Lösung von salpetersaurem oder jodwasserstoffsaurem Triamidophenol mit Eisenchlorid versetzt wird, wurde von Hein-

tzel*) in neuester Zeit ausführlicher untersucht. Sie hat die empirische Formel: $\Theta_6H_8N_2\Theta Cl$ und sie kann wie §. 1707 schon erwähnt, aller Wahrscheinlichkeit nach, durch die rationelle Formel $\Theta_6H_3\Theta(NH_2)(N_2H_2)$. HCl ausgedrückt werden**).

Die Bildung und die Constitution dieser Verbindung erklären sich leicht aus folgenden Formeln:

$$\Theta_6H_2\left\{\begin{array}{l}\Theta H\\ NH_2.HCl\\ NH_2.HCl\\ NH_2.HCl\end{array}\right. + Fe_2Cl_6 = \Theta_6H_2\left\{\begin{array}{l}\Theta H\\ NH\\ NH\\ NH_2.HCl\end{array}\right. + 4HCl + Fe_2Cl_4$$

Salzsaures Triamidophenol. — Salzsaures Azo-triamidophenol.

Das einwirkende Oxydationsmittel entzieht also zwei Amidogruppen je ein Atom Wasserstoff; und zwar so, dass die beiden Stickstoffatome dieser Amidogruppen, genau wie in den Azoverbindungen, durch je eine Verwandtschaftseinheit in Bindung treten. Die Substanz kann demnach als eine in sich selbst geschlossene Azoverbindung angesehen werden; und aus ihrer Bildung lässt sich vielleicht der Schluss ziehen, dass im Triamidophenol zwei Amidogruppen benachbarte Orte erfüllen.

Diazoderivate des Phenols.

1815. Die Amidoderivate des Phenols erzeugen bei Einwirkung von salpetriger Säure Abkömmlinge, welche den früher beschriebenen Diazoderivaten des Amidobenzols (Anilin's) und verwandter Körper in mancher Hinsicht sehr ähnlich sind, während sie in anderen Beziehungen bemerkenswerthe Verschiedenheiten zeigen. (vgl. §§. 1743. ff.).

Aus dem Amidobenzol werden, wie früher erörtert, entweder Säureverbindungen des Diazobenzols, oder es wird Diazo-amidobenzol erhalten; das freie Diazobenzol konnte bis jetzt nicht dargestellt werden.

Die bis jetzt untersuchten Amidoderivate des Phenols dagegen bilden leicht freie Diazoderivate, als wohlcharakterisirte Verbindungen. Diese Diazoderivate existiren aber auch nur in freiem Zustand; man kennt keine Säureverbindungen und keine dem Diazo-amidobenzol entsprechenden Substanzen.

Aus dem Monamidophenol sind bis jetzt keine Diazoderivate erhalten worden, dagegen hat Griess derartige Abkömmlinge aus Amidonitrophenol, Amido-binitrophenol und Amido-nitrochlorphenol, die als Substitutionsproducte des Monamidophenols angesehen werden können, dargestellt. Die Bildung dieser Diazoverbindungen erfolgt nach folgenden Gleichungen:

---

*) Privatmittheilung.

**) In der Bd. II. S. 661 gegebenen Formel ist der Sauerstoff durch einen Druckfehler weggeblieben.

Amidonitrophenol . . . $\Theta_6H_4(N\Theta_2)(NH_2)\Theta + N\Theta_2H = 2H_2\Theta + \Theta_6H_3(N\Theta_2)N_2\Theta$.
Diazo-nitrophenol.

Amido-binitrophenol . $\Theta_6H_3(N\Theta_2)_2(NH_2)\Theta + N\Theta_2H = 2H_2\Theta + \Theta_6H_2(N\Theta_2)_2N_2\Theta$.
Diazo-dinitrophenol.

Amido-nitro-chlorphenol $\Theta_6H_2Cl(N\Theta_2)(NH_2)\Theta + N\Theta_2H = 2H_2\Theta + \Theta_6H_2Cl(N\Theta_2)N_2\Theta$
Diazo-nitrochlorphenol.

Es kann danach kaum bezweifelt werden, dass auch das Monamidophenol selbst eine derartige Diazoverbindung zu liefern im Stande ist:

Amidophenol . . . . . . $\Theta_6H_5(NH_2)\Theta + N\Theta_2H = 2H_2\Theta + \Theta_6H_4N_2\Theta$ Diazo-phenol;

und da zwei Modificationen des Monamidophenols bekannt sind, so können möglicherweise zwei verschiedene Modificationen des Diazo-phenols erhalten werden.

Vergleicht man das Diazophenol mit dem normalen Phenol, aus welchem es, wenn gleich in indirecter Weise, erhalten wird, so sieht man leicht, dass es als Phenol angesehen werden kann, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch die zweiwerthige Gruppe N_2 ($= {}^{-}N{=}N^{-}$) ersetzt sind. Dabei wirft sich nun direct die Frage auf, ob diese beiden Wasserstoffatome dem im Phenol enthaltenen Benzolrest entnommen sind, oder ob der eine dem Hydroxyl zugehört. Dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse nach, verdient die letztere Auffassung entschieden den Vorzug. Sie erklärt in befriedigender Weise die bemerkenswerthe Verschiedenheit, welche in Bezug auf Bildung von Diazoderivaten zwischen dem Amidobenzol und den Amidophenolen beobachtet wurde.

$$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix} N \\ \Theta \end{matrix}\right\}N \qquad \text{oder:} \qquad \Theta_6H_4\left\{\begin{matrix} N\searrow \\ \Theta\nearrow \end{matrix}\right. N$$

Das Diazophenol zeigt, wie man leicht sieht, mit dem §. 1768 erwähnten Diazodiamidobenzol eine grosse Aehnlichkeit. In beiden Verbindungen, (oder wenigstens in den bekannten, von ihnen sich herleitenden Substitutionsderivaten) steht der von der salpetrigen Säure herrührende Stickstoff, mit dem Kohlenstoffkern nur indirect in Verbindung; er ersetzt drei Atome Wasserstoff, die zwei Seitenketten angehört haben, der Unterschied ist nur der, dass in dem einen Fall zwei Amid-gruppen, im andern dagegen eine Amidgruppe und eine Hydroxylgruppe vorhanden waren:

$$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix} N\searrow \\ N\swarrow \end{matrix}\right.\begin{matrix} N \\ H \end{matrix} \qquad\qquad \Theta_6H_4\left\{\begin{matrix} N\searrow \\ \Theta\nearrow \end{matrix}\right. N$$

Diazo-diamidobenzol. Diazophenol.

Das Diazodiamidobenzol kann, wie früher erwähnt, als eine in sich selbst geschlossene Diazo-amidoverbindung angesehen werden; das Diazophenol wäre gewissermassen als in sich selbst geschlossener Diazophenoläther aufzufassen.

Ob aus der Existenz solcher in sich selbst geschlossener Diazoderivate der Beweis hergeleitet werden kann, dass diejenigen Phenolderivate welche derartige

Abkömmlinge erzeugen, die zwei bei der Reaction betheiligten Seitenketten an benachbarten Orten enthalten, muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben. Vielleicht bildet nur eine der beiden Modificationen des Monamidophenols ein derartiges Diazoderivat, während die andere sich dem Amidobenzol ähnlich verhält; dann wäre in der ersten benachbarte, in der zweiten entfernte Stellung der beiden Gruppen NH_2 und ΘH anzunehmen.

Die Bildung des Diazophenols, oder vielmehr der von ihm sich herleitenden, bis jetzt bekannten Substitutionsderivate erklärt sich leicht aus den eben mitgetheilten Ansichten über die Constitution dieser Körper. Der von der salpetrigen Säure herrührende Stickstoff tritt an die Stelle von drei Wasserstoffatomen, von welchen zwei dem Amidrest, das dritte der Hydroxylgruppe zugehören.

Das Diazophenol entsteht also durch dieselbe allgemeine Reaction wie alle in früheren Capiteln abgehandelten, und überhaupt wie alle Diazoverbindungen. Es schliesst sich indessen enger an das Diazo-diamidobenzol an, als an die aus Amidobenzol und verwandten Körpern entstehenden Diazoverbindungen. Die drei durch Stickstoff vertretenen Wasserstoffatome werden zwei Gruppen entnommen, die demselben Molecül angehören; während bei den Diazoderivaten des Amidobenzols, etc. sich stets zwei Molecüle an der Reaction betheiligen. Man hat für Bildung von:

Salpeters. Diazobenzol.	Diazo-amidobenzol.
$\begin{matrix}\Theta_6H_5 . N\\ N\Theta_3 .\end{matrix}\left[\begin{matrix}H_2\\ H\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}\Theta_6H_5 . N\\ \Theta_6H_5 . NH\end{matrix}\left[\begin{matrix}H_2\\ H\end{matrix}\right.$
Diazophenol.	**Diazo-diamidobenzol.**
$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}N\\ \Theta\end{matrix}\right.\left[\begin{matrix}H_2\\ H\end{matrix}\right.$	$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}N\\ NH\end{matrix}\right.\left[\begin{matrix}H_2\\ H\end{matrix}\right.$

Die Umwandlungen der Diazophenole sind bis jetzt wenig untersucht; es entstehen wie es scheint leicht schlecht charakterisirte Zersetzungsproducte.

1) Aus Diazo-Dinitrophenol erhielt Griess, indem er, bei Gegenwart von kohlensaurem Kali, mit Alkohol erhitzte, Binitrophenol; während gleichzeitig Aldehyd gebildet wurde und Stickstoff entwich. Die Hydroxylgruppe wird also wieder hergestellt, während der Stickstoff der Amidogruppe austritt um durch Wasserstoff ersetzt zu werden.

In entsprechender Weise erzeugt das Diazo-nitrochlorphenol das §. 1803 erwähnte, bis jetzt nicht näher untersuchte Nitrochlorphenol.

2) Lässt man Jodwasserstoffsäure auf Diazo-binitrophenol einwirken, so entsteht schon in der Kälte Jodbinitrophenol (§. 1805), unter Entweichen von Stickstoff (Körner). Auch hier wird die Hydroxylgruppe regenerirt, der austretende Stickstoff aber durch Jod ersetzt.

Diazonitrophenol: $C_6H_3(NO_2)N_2O$ *) fällt beim Einleiten von 1816. salpetriger Säure in eine kalte ätherische Lösung von Amidonitrophenol (§. 1810) als bräunlichgelbe, krystallinische Masse nieder und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. In heissem Wasser ist es nur schwer und nicht ganz ohne Zersetzung löslich, indem es zum Theil in ein rothes Pulver übergeht; beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet es sich in gelben Krystallen aus, die am Lichte eine hochrothe Farbe annehmen. Im trocknem Zustand zersetzt es sich schon unter 100° mit heftiger Explosion. Es löst sich nur wenig in Aether, aber leicht und unzersetzt in kalter Salzsäure und Schwefelsäure; auf Zusatz von Wasser scheidet es sich als rother flockiger Niederschlag wieder ab. Mit kochender rauchender Salpetersäure erzeugt es einen Körper, der durch Wasser in gelben Flocken gefällt wird. Beim Erwärmen seiner alkoholischen Lösung zersetzt es sich unter Entwickelung von Stickstoff; dabei entsteht ein braunrother, amorpher Körper, der indess weder Nitrophenol noch Orthonitrophenol zu sein scheint.

Diazodinitrophenol: $C_6H_2(NO_2)_2N_2O$ erhielt Griess (l. c.) durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine alkoholische Lösung von Amidodinitrophenol als glänzende Krystallschuppen, die durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen sind. Es krystallisirt in messinggelben Blättchen, ist schwer löslich in Alkohol und Aether. In höherer Temperatur explodirt es mit ausnehmender Heftigkeit. Es reagirt neutral. Von Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure wird es unverändert gelöst; mit rauchender Salpetersäure kann es sogar Tage lang gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden (Griess). Jodwasserstoffsäure erzeugt in der Kälte Jodbinitrophenol (§. 1805) unter Entweichen von Stickstoffgas (Körner). Beim längeren Kochen mit Wasser erleidet es Zersetzung; hierbei scheidet sich ein rothbraunes, unkrystallisirbares Pulver aus, welches in Alkohol, Aether und in Alkalien löslich ist. Kocht man eine mit kohlensaurem Kali versetzte alkoholische Lösung von Diazodinitrophenol, so entsteht dinitrophensaures Kali unter Entwicklung von Stickstoff und Erzeugung von Aldehyd (Griess):

$$C_6H_2(NO_2)_2N_2O + C_2H_6O = C_6H_3(NO_2)_2OH + N_2 + C_2H_4O$$

Diazonitrochlorphenol: $C_6H_2Cl(NO_2)N_2O$ scheidet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Amidonitrochlorphenol (§. 1810) krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in grossen, braunrothen Säulen, aus heissem Wasser in grünlichgelben Blättchen, aus Aether in garbenförmig gruppirten Nadeln. Von Säuren wird es leicht und ohne Veränderung gelöst. In der Wärme ist es

*) Griess, Ann. Chem. Pharm. 113, 201.

weit beständiger als die beiden vorhergehenden Verbindungen, indem es eine Temperatur von 100° verträgt ohne zersetzt zu werden; stärker erhitzt verpufft es ebenfalls lebhaft. Erwärmt man eine mit Alkalien versetzte alkoholische Lösung desselben, so erhält man unter Entwicklung von Stickstoff eine nicht näher untersuchte Säure, das Nitrochlorphenol.

Anisole, Aetherarten des Phenols.

1817. Der dem Wasserrest zugehörige Wasserstoff des Phenols kann, wie früher erwähnt (§. 1791), durch einatomige Alkoholradicale ersetzt werden. Die so erzeugten Substanzen können, nach Zusammensetzung und nach Bildung, als ätherartige Verbindungen des Phenols betrachtet und demgemäss durch Namen bezeichnet werden, welche diese Auffassungsweise ausdrücken. Man kennt die folgenden Verbindungen der Art:

$C_6H_5.O.C\,H_3$ = Phenol-methyläther (Anisol)

$C_6H_5.O.C_2H_5$ = Phenol-äthyläther (Phenetol)

$C_6H_5.O.C_5H_{11}$ = Phenol-amyläther (Phenamylol).

Dieselben Körper können auch, wie das Phenol selbst, von dem sie sich herleiten, direct auf das Benzol bezogen werden und man könnte sie, nach dieser Anschauungsweise, als Methoxyl-benzol, Aethoxylbenzol, etc. bezeichnen. Der Kürze wegen nennt man bisweilen alle hierher gehörigen Verbindungen Anisole, indem man den Namen des ersten und am besten untersuchten Gliedes der Gruppe auf die übrigen ihr zugehörigen Körper ausdehnt.

Da die Anisole ein in mancher Hinsicht eigenthümliches Verhalten zeigen, und da sie sich bei manchen Metamorphosen mehr dem Benzol und seinen Homologen anschliessen, als dem Phenol, von dem sie sich herleiten, so schien es geeignet, sie mit allen ihren näheren Abkömmlingen in ein besonderes Kapitel zusammenzustellen.

1818. **Verhalten und Metamorphosen.** I. Man kennt nur wenig Zersetzungen der Anisole, bei welchen der an den Benzolkern gebundene Sauerstoff und das mit ihm in Bindung stehende Alkoholradical eine Rolle spielen.

Dass die Anisole weder durch wässrige noch durch alkoholische Kalilauge zerlegt werden, wurde früher schon erwähnt (§. 1774); ebenso, dass beim Erhitzen mit Jodwasserstoff Zersetzung eintritt, durch welche das Alkoholradical gegen Wasserstoff ausgetauscht wird. Z. B.:

$$\underset{\text{Anisol.}}{C_6H_5.O.CH_3} + HJ = \underset{\text{Phenol.}}{C_6H_5.OH} + \underset{\text{Methyljodid.}}{CH_3.J}$$

Die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids ist noch nicht versucht; voraussichtlich wird aus Methoxylbenzol (Anisol) Methylchlorid und Monochlorbenzol erhalten werden, etc.

II. Die meisten Metamorphosen der Anisole beruhen auf Veränderung des Benzolrestes. In diesem kann nämlich der Wasserstoff durch alle die Elemente oder Gruppen ersetzt werden, welche in das Benzol selbst, oder in das Phenol, von welchem sich die Anisole herleiten, einzutreten im Stande sind.

Die Anisole erzeugen also zunächst Chlor- und Brom-substitutionsproducte (§. 1821); Jodsubstitutionsproducte sind bis jetzt nicht dargestellt.

Man kennt ferner Nitrosubstitutionsproducte der Anisole (§. 1822) und ausserdem einzelne complicirtere Abkömmlinge, welche gleichzeitig die Nitrogruppe und Haloide enthalten (§. 1823).

Aus den Nitroderivaten können dann durch Reduction Amidoderivate erhalten werden und ausserdem Körper, in welchen gleichzeitig die Nitrogruppe und der Ammoniakrest NH_2 enthalten ist (§. 1824).

Die Amidoderivate ihrerseits erzeugen bei Einwirkung von salpetriger Säure Diazoverbindungen (§. 1828).

Der Wasserstoff des Benzolrestes ist endlich durch einen Rest der Schwefelsäure ersetzbar; es entstehen so die §. 1942 beschriebenen Sulfoderivate.

In Bezug auf Bildung der Diazoverbindungen und der Sulfoderivate zeigen die Anisole ein bemerkenswerthes Verhalten, welches sie in ausgeprägter Weise von dem Phenol, als dessen Aether sie angesehen werden können, unterscheidet.

Während nämlich aus den Amidoderivaten des Phenols weder Salze der entsprechenden Diazoverbindungen noch Diazo-amidoverbindungen erhalten werden, dagegen leicht freie Diazoverbindungen; liefern die Amidoderivate der Anisole keine freien Diazoderivate, wohl aber Säureverbindungen dieser Diazokörper und ebenso Diazo-amidoderivate. Die Anisole verhalten sich also in Bezug auf Bildung von Diazoverbindungen dem Benzol und seinen Homologen weit ähnlicher als dem Phenol. Man hat zwar bis jetzt nur aus Nitro-amido-anisol (Nitranisidin) die entsprechenden Diazoverbindungen dargestellt, aber es kann kaum bezweifelt werden, dass auch das Amido-anisol selbst, seine sonstigen Substitutionsproducte und die mit ihm homologen Körper, dasselbe Verhalten zeigen werden.

Auch in Bezug auf Bildung von Sulfoderivaten zeigen die Anisole mit dem Benzol und seinen Homologen mehr Aehnlichkeit als mit dem Phenol, wie dies gelegentlich der Sulfoderivate noch ausführlicher erörtert werden wird (vgl. §. 1942); sie liefern nämlich dem Sulfobenzid analoge Verbindungen, das Sulfanisolid, etc.

Dieses in mehrfacher Hinsicht eigenthümliche und von dem des

Phenols abweichende Verhalten der Anisole erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, dass gerade das der Hydroxylgruppe zugehörige Wasserstoffatom, welches dem Phenol seinen säureähnlichen Charakter verleiht, nicht mehr vorhanden ist. An seiner Stelle befinden sich Kohlenwasserstoffradicale; und da diese mit dem Benzolrest in sehr fester Verbindung stehen, so erklärt es sich, dass die Anisole ein den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe ähnliches Verhalten zeigen.

Bildungsweisen.

1819. 1) Die Anisole können, wie mehrfach erwähnt, aus dem Phenol durch Einführung einatomiger Alkoholradicale erhalten werden. Erhitzt man z. B. Phenolkali mit Methyljodid oder destillirt man mit methylschwefelsaurem Kali, so wird Methoxylbenzol (Phenolmethyläther) gebildet (Cahours).

2) Das erste Glied der Reihe, das Methoxylbenzol (Anisol) entsteht bei Destillation der Anissäure mit Baryt (Cahours).

Die Bildung des Anisols bei Zersetzung der Anissäure ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass die Anissäure als Paraoxybenzoesäure anzusehen ist, deren Hydroxylwasserstoff durch Methyl vertreten ist; und wenn man sich weiter erinnert, dass die Paraoxybenzoesäure leicht zu Kohlensäure und Phenol zerfällt. Man hat:

Para-oxybenzoesäure: $\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. = \Theta\Theta_2 + \Theta_6H_5.\Theta H$ = Phenol.

Anissäure . . . . $\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta.\Theta H_3\\ \Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. = \Theta\Theta_2 + \Theta_6H_5.\Theta.\Theta H_3$ = Anisol.

2) Bemerkenswerth ist, dass der mit der Anissäure isomere Salicylsäure-monomethyläther beim Erhitzen mit Baryt ebenfalls Anisol erzeugt; eine Zersetzung, die erst gelegentlich der Salicylsäureverbindungen näher besprochen werden kann. In ganz entsprechender Weise entsteht aus Salicylsäure-monoäthyläther des Aethoxyl-benzol (Phenetol).

4) Dass Substitutionsderivate der Körper, welche normale Phenoläther zu liefern im Stande sind, bei geeigneten Reactionen Substitutionsderivate der Phenoläther zu erzeugen vermögen, bedarf kaum besonderer Erwähnung. Ebenso ist es leicht verständlich, dass Substanzen, welche bei einfacher Spaltung normale Phenoläther bilden, bei Behandlung mit geeigneten Reagentien direct Substitutionsderivate dieser Phenoläther erzeugen.

So liefert z. B. die Anissäure bei Einwirkung von heisser Salpetersäure direct Binitro-anisol und Trinitroanisol. Z. B.:

$$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta(\Theta H_3)\\ \Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. + 2N\Theta_3H = \Theta_6H_3(N\Theta_2)_2.\Theta(\Theta H_3) + \Theta\Theta_2 + 2H_2\Theta$$

Para-methoxylbenzoesäure. (Anissäure.) — Binitro-methoxylbenzol. (Binitro-anisol.)

In ganz ähnlicher Weise entsteht, wie Reinecke fand, bei Einwirkung von Brom auf Bibromanissäure, und folglich auch auf Anissäure; Tribromanisol:

$$\Theta_6H_2Br_2\left\{\begin{matrix}\Theta(\Theta H_3)\\ \Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. + Br_2 = \Theta_6H_2Br_3.\Theta(\Theta H_3) + \Theta\Theta_2 + HBr$$

Bibromanissäure. Tribromanisol.

Hierher gehört auch die von Schmitt und Nasse beobachtete Bildung eines Amidophenetols beim Erhitzen von Tyrosin. Sie ist der §. 1808 erwähnten Bildung von Orthoamidophenol aus Amidosalicylsäure völlig analog. Die Reaction erklärt sich leicht, wenn man das Tyrosin als das Amidoderivat der der Anissäure analogen Aethyl-paraoxybenzoesäure (Para-äthoxylbenzoesäure) ansieht:

$$\Theta_6H_3(NH_2)\left\{\begin{matrix}\Theta(\Theta_2H_5)\\ \Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. = \Theta_6H_4(NH_2).\Theta(\Theta_2H_5) + \Theta\Theta_2$$

Para-äthoxyl-amidobenzoesäure. (Tyrosin.) Amido-äthoxyl-benzol. (Amidophenetol.)

Normale Anisole.

Methoxylbenzol, Methylphenoläther, Anisol*): $\Theta_6H_5.\Theta.\Theta H_3$. 1820. Diese mit Kresol isomere Verbindung wurde zuerst 1841 von Cahours durch Destillation von Anissäure mit Baryt, sowie durch gleiche Behandlung der Methylsalicylsäure dargestellt. Cahours zeigte 1851, dass sie auch entsteht, wenn Phenolkali mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100° bis 120° erhitzt, oder mit methylschwefelsaurem Kali destillirt wird. Das Anisol stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die angenehm ätherartig riecht, bei 152° siedet und bei 15° das sp. Gew. 0,991 hat. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Chlor, Brom und Salpetersäure erzeugt es, wie das Phenol selbst, Substitutionsproducte. Wird es mit Jodwasserstoffsäure auf 130° erhitzt, so liefert es Phenol und Methyljodid; concentrirte Salzsäure bewirkt eine entsprechende Spaltung, aber erst bei höherer Temperatur (Gräbe). Mit rauchender Schwefelsäure erzeugt es Sulfoderivate (§. 1942).

Aethoxylbenzol, Aethylphenoläther, Phenetol**) $\Theta_6H_5.\Theta.\Theta_2H_5$ entsteht bei Destillation von Aethylsalicylsäure mit Baryt oder beim Erhitzen von Phenolkali mit Jodäthyl. Farbloses Oel von aromatischem Geruch, leichter als Wasser, siedet bei 172° und löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether.

---

*) Cahours, Ann. Chem. Pharm. XLI. 69 und LXXVIII. 226; Gräbe, ibid. CXXXIX. 149.

**) Baly, ibid. LXX. 269. Cahours, ibid. LXXIV. 314 u. LXXVIII. 225.

Amylphenoläther, Phenamylol *), $C_6H_5.O.C_5H_{11}$ wurde von Cahours durch Behandlung von Phenolkali mit Jodamyl dargestellt und ist ein farbloses, angenehm riechendes Oel, von 224° bis 225° Siedepunkt. Es ist leichter als Wasser.

Substituirte Anisole.

1821. Diese Verbindungen können als Aether der vom Phenol derivirenden Substitutionsproducte oder auch als Substitutionsderivate der Phenoläther aufgefasst werden; dieser doppelten Betrachtungsweise entsprechen auch zwei verschiedene Wege der Darstellung, nämlich Einführung von Chlor, Brom u. s. w. in die normalen Phenoläther einerseits, und Umwandlung substituirter Phenole in Aether andererseits. Es ist ferner leicht verständlich, dass aus den Substitutionsproducten solcher Körper, welche im normalen Zustande leicht Phenoläther als Zersetzungsproducte liefern, substituirte Aether hervorgehen können (vgl. §. 1819).

Die §. 1818 bereits besprochene aussergewöhnliche Beständigkeit der Phenoläther gegenüber den Alkalien, findet sich im Allgemeinen auch in den substituirten Formen wieder; so jedoch, dass dieselbe mit der Zahl der eintretenden Elemente oder Gruppen und offenbar auch mit ihrer mehr sauren Natur vermindert wird. So sind die bis jetzt bekannten Glieder der Chlor- und Bromsubstitutionsproducte weder durch wässrige noch weingeistige Kalilauge verseifbar; dasselbe Verhalten zeigen die Mononitroderivate, während die binitrirten Aether durch lang anhaltendes Sieden mit weingeistigen Alkalien zersetzt werden können und während endlich die trinitrirten Aether schon durch siedende wässrige Kalilauge augenblicklich Spaltung erleiden.

Chlor-, Brom- und Jod-substitutionsproducte. Gechlorte Anisole sind bis jetzt weder aus gechlorten Phenolen noch durch Einwirkung von Chlor auf normale Phenoläther erhalten worden. Bromsubstitutionsproducte sind nur für den Phenolmethyläther bekannt. Das Mono- und das Bibromanisol sind von Cahours durch Einwirkung von Brom auf Anisol, von Körner durch Einführen von Methyl in Monobrom- und in Bibromphenol dargestellt worden. Das Tribromanisol erhielt Reinecke bei Einwirkung von Brom auf Bibromanissäure.

Monobromanisol**), Monobromphenolmethyläther: $C_6H_4Br.O(CH_3)$ bildet sich, nach Cahours, neben Bibromphenolmethyläther bei Einwirkung von Brom auf Anisol, ist jedoch auf diesem Wege nur schwierig rein zu erhalten. Aus Monobromphenol gewinnt man den Methyläther leicht

*) Cahours, Ann. Chem. Pharm. LXXVIII. 227.

**) Cahours, ibid. LII. 330. — List und Limpricht, ibid. XC. 209. — Körner, ibid. CXXXVII. 203 ff.

durch mehrstündiges Erhitzen mit der äquivalenten Menge reinen Natronhydrats und überschüssigem Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre auf 100° bis 120° (Körner). Er ist eine farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit, die bei 223° siedet. Er wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verseift. Der gleichzeitigen Einwirkung von Kohlensäure und Natrium ausgesetzt, liefert er Methoxylbenzoësäure (Körner).

Bibromphenolmethyläther, Bibromanisol: $\Theta_6H_3Br_2.\Theta(\Theta H_3)$. Cahours erhielt diese Verbindung durch Einwirkung von Brom auf Anisol; Körner stellte sie durch mehrstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen von Bibromphenol und Natronhydrat mit überschüssigem Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre auf 100° bis 120° dar. Dieser Aether krystallisirt aus Alkohol in perlglänzenden Schuppen. Durch Schmelzen und Erstarrenlassen wird er in grossen, starkglänzenden, rhombischen Tafeln erhalten. Er schmilzt bei 59° (Körner, bei 54° Cahours) und siedet unzersetzt bei 272° (Körner).

Tribromphenolmethyläther, Tribromanisol, $\Theta_6H_2Br_3.\Theta(\Theta H_3)$. Wenn Bibromanissäure mit Brom und Wasser, oder wenn Anissäure mit viel Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt wird, so entsteht unter Austritt von Kohlensäure Tribromanisol (Reinecke) *).

Das Tribromanisol krystallisirt aus siedendem Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 87° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Bei weiterem Erhitzen mit Brom liefert es, offenbar unter gleichzeitiger Bildung von Methylbromid, Bromanil (Tetrabromchinon, §. 1855).

$$\Theta_6H_2Br_3.\Theta(\Theta H_3) + 3Br_2 + H_2\Theta = \Theta_6Br_4\Theta_2 + 4HBr + \Theta H_3Br.$$

Beim Kochen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erzeugt es in entsprechender Weise Chloranil.

1822. Nitroderivate der Phenoläther sind für die Methyl-, Aethyl- und Amyl-verbindung von Cahours durch directes Nitriren dargestellt; und zwar wurden so mono-, bi- und tri-nitrirte Abkömmlinge erhalten. Fritzsche hat die beiden §§. 1794, 1795 beschriebenen Mononitrophenole in die entsprechenden Aethyläther übergeführt; Brunck wandelte dieselben Säuren in die Methyläther um und zeigte zugleich, dass auch beim Nitriren des Anisols ein Gemenge der beiden isomeren Nitroderivate erhalten wird. Aus Binitrophenol hat Körner sowohl den Methyl- als auch den Aethyl-äther dargestellt. Die Pikrinsäure wurde von H. Müller und Stenhouse und von Scheibler in den Aethyläther übergeführt; den Methyläther hat Körner zuerst auf diesem Wege erhalten. Bi- und Trinitrophenolmethyläther entstehen endlich ausserdem durch die Einwirkung von heisser Salpeterschwefelsäure auf Paramethoxylbenzoësäure (Anissäure) und auf den wahren Methyläther der Salicylsäure (Gaultheriaöl).

*) Zeitschr. f. Chem. 1866. 366.

Orthonitrophenolmethyläther, Orthonitromethoxylbenzol*): $\Theta_6H_4(N\Theta_2).\Theta(\Theta H_3)$. Das Auftreten dieses Aethers unter den Producten der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Methoxylbenzol (Anisol) wurde schon oben erwähnt. Er kann zwar so rein erhalten werden; doch ist dieser Weg, der sehr geringen Ausbeute wegen, als Darstellungsmethode nicht zweckmässig; dazu eignet sich besser die Behandlung des ortho-nitrophenylsauren Silbers mit Jodmethyl; eine Methode, nach welcher alle Aetherarten substituirter Phenole am leichtesten erhalten werden.

Wird die trockene Silberverbindung des Nitrophenols in stark überschüssig bleibendes Jodmethyl eingetragen, so tritt bald Reaction ein, die durch Umschütteln rasch zu Ende geführt werden kann. Die Farbe des Silbersalzes verschwindet, gelbes Jodsilber scheidet sich aus, während der entstandene Aether gelöst bleibt. Erwärmung der Mischung veranlasst die Abscheidung von reducirtem Silber; sie wird am sichersten durch allmäliges Eintragen des Silbersalzes und die Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses an Jodmethyl oder Verdünnung desselben mit Aether verhindert. Nach beendigter Einwirkung wird das Jodsilber abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen. Die ätherische Lösung hinterlässt den Orthonitrophenolmethyläther, nach dem Abdestilliren des Jodmethyls und des Aethers, als rasch zur gelblichen Krystallmasse erstarrendes Oel. Durch Umkrystallisiren aus Aetherweingeist wird er rein erhalten.

Der Orthonitrophenolmethyläther bildet farblose Säulen, er schmilzt bei 48° und siedet unzersetzt bei 258° bis 260°; auch mit Wasserdämpfen lässt er sich verflüchtigen. In Wasser ist er unlöslich, von Alkohol oder Aether wird er leicht gelöst. Alkoholische Kalilösung lässt ihn unzersetzt; durch Zinn und Salzsäure wird er zu Isoamidophenolmethyläther reducirt.

Mononitrophenolmethyläther, Nitro-methoxylbenzol**): $\Theta_6H_4(N\Theta_2).\Theta(\Theta H_3)$. Entsteht beim Nitriren des Anisols unter heftiger Reaction neben dem isomeren Isonitrophenolmethyläther, lässt sich jedoch von diesem nicht vollständig trennen. Zur Darstellung des Aethers verfährt man am besten wie dies oben für den isomeren Orthonitrophenolmethyläther angegeben wurde; man trägt also Nitrophenolsilber in überschüssiges Jodmethyl ein. Die Reaction verlauft langsamer, man filtrirt, wascht mit Aether aus und unterwirft die ätherische Lösung der fractionirten Destillation. Anfangs geht Aether und Jodmethyl über, später, bei 265°, der Nitrophenolmethyläther.

Derselbe stellt eine blassgelbe, entfernt nach bittern Mandeln riechende Flüssigkeit dar, welche bei 0° zur Krystallmasse erstarrt, die bei + 9° wieder schmilzt; er siedet bei 265° und ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Sein spec. Gew. ist 1,249° bis 26°; er löst sich nicht

*) Brunk, unveröffentl. Unters.

**) Cahours, Ann. Chem. Pharm. LXXIV. 299. Brunk, unveröff. Unters.

in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Durch weingeistige Kalilauge ist er nicht verseifbar; durch ein Gemenge von Zinn und Salzsäure wird er unter heftiger Reaction zu Amidophenolmethyläther reducirt.

Binitrophenolmethyläther *). Binitromethoxylbenzol, Binitranisol: $\Theta_6H_3(N\Theta_2)_2.\Theta(\Theta H_3)$. Zur Darstellung dieser Verbindung zersetzt man Binitrophenol-silber mit Jodmethyl (Körner); oder man erhitzt ein Gemisch von Anisol und Salpetersäure einige Minuten zum Sieden und krystallisirt die auf Wasserzusatz ausfallende Masse aus heissem Alkohol um (Cahours). Weniger vortheilhaft ist die Bereitung aus Anissäure oder die aus Salicylsäuremethyläther (Cahours). Die Anissäure geht bei halbstündigem Kochen mit Salpeterschwefelsäure in ein Gemenge von Dinitranisol und Pikrinsäure über, welchem die letztere durch verdünnte Natronlauge entzogen wird.

Das Binitranisol krystallisirt in langen, blassgelben, flachen, bei 85° bis 86° schmelzenden Nadeln; es ist sublimirbar, löst sich nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether. Beim längeren Sieden mit alkoholischer Kalilauge wird es unter Erzeugung von binitrophensaurem Kali verseift (§. 1796). Weingeistiges Schwefelammonium reducirt zu Amidonitranisol (§. 1826).

Trinitrophenolmethyläther, Pikrinsäuremethyläther, Trinitranisol**), $\Theta_6H_2(N\Theta_2)_3.\Theta(\Theta H_3)$. Entsteht bei Behandlung des Anisols oder der Anissäure mit Salpeterschwefelsäure; ferner beim Eintragen von gepulvertem pikrinsaurem Silber in Jodmethyl. Um die Verbindung aus Anissäure darzustellen, kocht man letztere so lange mit der 15fachen Menge von Salpeterschwefelsäure, bis Trübung eintritt, fällt mit Wasser und krystallisirt aus Aetherweingeist.

Das Trinitranisol krystallisirt in blassgelben, sehr glänzenden Tafeln, die bei 58° bis 60° schmelzen; es ist sublimirbar, löst sich nicht in kaltem, und nur wenig in kochendem Wasser; Alkohol und Aether lösen es leichter. Die Verbindung wird durch alkoholische Kalilauge sehr rasch unter Bildung von pikrinsaurem Kali verseift. Weingeistiges Schwefelammonium erzeugt Amidodinitroanisol (§. 1826).

Orthonitrophenoläthyläther: $\Theta_6H_4(N\Theta_2).\Theta(\Theta_2H_5)$ ***) wird aus Orthonitrophenolsilber und Jodäthyl gewonnen und stellt farblose Prismen dar, die bei 57° bis 58° schmelzen und eigenthümlich aromatisch riechen. Er löst sich leicht in Aether, weniger in Alkohol und nicht in Wasser (Fritzsche) ***).

---

*) Cahours, Ann. Chem. Pharm. LXXIV. 299; LXIX. 236. Körner, unveröffentl. Unters.

**) Cahours, ibid. LXIX. 238.

***) Fritzsche, ibid. CX. 166.

Mononitrophenoläthyläther, Mononitrophenetol: $\Theta_6H_4(N\Theta_2).\Theta(\Theta_2H_5)$ *), bildet sich aus Nitrophenol-silber und Jodäthyl, und stellt eine unzersetzt destillirbare weingelbe Flüssigkeit dar, die sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst (Fritzsche).

Binitrophenoläthyläther, Binitrophenetol**), $\Theta_6H_3(N\Theta_2)_2.\Theta(\Theta_2H_5)$ wird erhalten, wenn Phenoläthyläther (§. 1820) mit dem gleichen Volum rauchender Salpetersäure kurze Zeit im Sieden erhalten wird und fällt durch Wasser als bald erstarrendes Oel aus (Cahours). Binitrophensaures Silber erzeugt beim Eintragen in Jodäthyl dieselbe Verbindung (Körner). Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist bildet das Dinitrophenetol gelbe Nadeln, die bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig sind. Durch weingeistiges Schwefelammonium geht es in Amidonitrophenetol (§. 1827) über (Cahours).

Trinitrophenoläthyläther, Pikrinsäureäther***), $\Theta_6H_2(N\Theta_2)_3.\Theta(\Theta_2H_5)$. Die Angabe von Mitscherlich, nach der dieser Aether beim längeren Kochen einer schwach mit Schwefelsäure angesäuerten alkoholischen Pikrinsäurelösung entstehen soll, fand Erdmann nicht bestätigt. Scheibler hat diesen Aether zuerst aus Pikrinsäure dargestellt; Müller und Stenhouse erhielten ihn durch Behandlung von pikrinsaurem Silber mit Jodäthyl. Er stellt lange, fast farblose, am Lichte rasch braun werdende Nadeln dar, schmilzt bei 78,5° und erstarrt bei 73°. Er löst sich etwas in siedendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten vollständig aus, von Alkohol und von Aether wird er leichter gelöst.

Aus Nitrophenolamyläther ist bis jetzt nur ein mononitrirtes ölförmiges Product erhalten worden, das nicht näher untersucht ist. (Cahours).

1828. Von Phenoläthern, welche gleichzeitig die Nitrogruppe und Haloide enthalten, sind nur wenige bekannt.

Nitro-chlor-methoxylbenzol (Nitrochloranisol): $\Theta_6H_3(N\Theta_2)Cl.\Theta(\Theta H_3)$****) erhielt Griess durch Destillation des Diazo-nitranisolplatinchlorids (§. 1826) mit kohlensaurem Natron. Es bildet feine, fast weisse Nadeln.

Nitrobrom-methoxylbenzol (Nitrobromanisol): $\Theta_6H_3(N\Theta_2)Br.\Theta(\Theta H_3)$ entsteht, wenn das Perbromid des Diazo-nitranisols (§. 1826) mit Alkohol gekocht wird. Es bildet gelbe, sublimirbare Nadeln, die dem Nitrobenzol ähnlich riechen (Griess).

Nitro-bibrom-methoxylbenzol (Nitro-bibromanisol): $\Theta_6H_2(N\Theta_2)Br_2.\Theta(\Theta H_3)$ bildet sich, wenn Bibrom-methoxylbenzol (Bibromanisol §. 1821) in rauchender Salpetersäure gelöst wird; es fällt auf Zusatz von Wasser

*) Fritzsche, Ann. Chem. Pharm. CX. 155.

**) Cahours, ibid. LXXIV. 315.

***) Müller u. Stenhouse, ibid. CXLI. 79.

****) Griess, Proceed. of the R. Soc. Part. III. 1864. 716.

als krystallinische Masse aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Lange, farblose, stark glänzende Nadeln. Durch weingeistige Kalilauge wird es erst durch langes Sieden verseift (Körner).

Amidoderivate der Anisole; amidirte Aether des Phenols.

1824. Weder das Orthoamidophenol noch das Amidophenol sind in die zugehörigen Aether umgewandelt; dagegen hat Brunck *) in neuester Zeit die vom Orthonitrophenol und Nitrophenol derivirenden Methyläther in die entsprechenden Basen übergeführt; ferner hat Cahours **) schon 1850 das aus Anisol dargestellte Nitranisol zu Amidoanisol oder Anisidin reducirt und weiter 1860 gezeigt, dass die später zu beschreibende Amidoanissäure, bei Destillation mit Baryt, in Kohlensäure und eine Base von der Zusammensetzung des Anisidins zerfällt. Da nun Brunck nachgewiesen hat, dass beim Nitriren des Anisols ein Gemenge von Orthonitranisol und dem isomeren Nitranisol entsteht, so ist es wahrscheinlich, dass auch Cahours durch die Reduction dieses Gemenges zwei Verbindungen erhalten, und nur die eine durch die Reinigungsmethode entfernt hatte, wenn sie nicht vielleicht durch das zur Reduction angewendete Verfahren zerstört worden war.

Ein Amidoderivat des Phenoläthyläthers ist von Schmitt und Nasse als Zersetzungsproduct des Tyrosins erhalten worden (vgl. §. 1819).

Dass die Amidoderivate der Anisole basisches Verhalten zeigen, dass sie sich also, wie fast alle Amidoderivate mit Säuren direct zu salzartigen Verbindungen vereinigen, bedarf kaum mehr besonderer Erwähnung.

1825. Ortho-amidophenolmethyläther, Ortho-anisidin. Wird aus Ortho-nitrophenolmethyläther durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellt.

Die durch portionsweises Eintragen von Orthonitrophenolmethyläther in ein erwärmtes Gemisch von Zinn und Salzsäure unter heftiger Reaction entstehende Lösung wird vom ungelösten Zinn abgegossen, durch Eindampfen von dem Säureüberschuss befreit und in stark verdünntem Zustande mit Schwefelwasserstoff behandelt; das zinnfreie Filtrat liefert nach gehöriger Concentration (die unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff vorgenommen werden muss) lange, flache, farblose Nadeln von Salzsäure-orthoamidophenolmethyläther. Destillation mit starker Kalilauge giebt dann den Aether selbst, als farbloses Oel, das in reinem Zustande beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibendes Product wird am besten durch abermalige Destillation im Dampfstrome, oder durch Abkühlen mit Eis und Kochsalz und Auspressen gereinigt. (Brunck).

*) Unveröffentl. Unters.

**) Ann. Chem. Pharm. LXXIV. 300.

Der Ortho-amidophenolmethyläther krystallisirt in farblosen, flachen Nadeln, die bei 54° schmelzen und von Wasser mässig leicht gelöst werden. Seine Eigenschaften stimmen sehr genau mit denen des von Cahours aus nitrirtem Anisol durch Reduction mit Schwefelammonium erhaltenen Anisidins, so dass die Identität beider Producte kaum mehr zweifelhaft ist. Die Salzsäureverbindung des Ortho-anisidins krystallisirt wasserfrei in farblosen Blättchen.

Amidophenolmethyläther: $\Theta_6H_4(NH_2).\Theta(\Theta H_3)$ wurde von Brunck aus Nitrophenolmethyläther durch Reduction mit Zinn und Salzsäure nach der oben für den isomeren Ortho-amidophenolmethyläther beschriebenen Methode dargestellt.

Dieser Aether ist eine farblose, bei 216° siedende Flüssigkeit, die in einem Gemenge von Eis und Kochsalz nicht erstarrt. Sein sp. Gew. wurde bei 26° = 1,108 gefunden.

Von Salzen ist nur die Salzsäureverbindung $\Theta_6H_4.NH_2.\Theta(\Theta H_3)HCl$ beschrieben; sie stellt grosse, farblose, rhombische Tafeln dar, die in Wasser sehr löslich sind (Brunck).

1826. Amido-nitrophenolmethyläther, Nitranisidin*), $\Theta_6H_3(N\Theta_2)(NH_2).\Theta(\Theta H_3)$, wird aus dem Binitranisol (§. 1822) durch Reduction mit Schwefelammonium gewonnen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Er krystallisirt in granatrothen glänzenden Nadeln (Cahours, in orangegelben Nadeln, Körner), die in kaltem Wasser unlöslich sind, dagegen von heissem Wasser oder Alkohol und Aether gelöst werden. Er schmilzt in gelinder Wärme und sublimirt bei stärkerer Hitze zu gelben Nadeln. Brom, sowie Salpetersäure wirken heftig darauf ein und erzeugen Substitutionsproducte, die keine basischen Eigenschaften mehr besitzen (Cahours).

Mit Säuren erzeugt das Nitranisidin gut krystallisirbare Salze. Die Salzsäureverbindung, sowie das Bromwasserstoffsäuresalz krystallisiren in farblosen Nadeln, die schwer in kaltem, aber leicht in heissem Wasser löslich sind. Das Platindoppelchlorid bildet braungelbe Nadeln; das Schwefelsäuresalz schiesst in concentrisch gruppirten, seideglänzenden Nadeln an, die sich leicht in Wasser lösen.

Amidodinitrophenolmethyläther, Amidodinitranisol**): $\Theta_6H_2(NH_2)(N\Theta_2)_2.\Theta(\Theta H_3)$. Diese Verbindung, welche sich als Methyläther der Pikraminsäure betrachten lässt, bildet sich aus Trinitranisol bei Reduction mit Schwefelammonium. Sie krystallisirt aus heissem Alkohol in dunkelvioletten Nadeln, die in gelinder Wärme schmelzen; ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem Wässer und kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem Alkohol. Sie zeigt nur schwach basische Eigenschaften und verbindet sich mit Salzsäure, Salpetersäure und

*) Cahours, Ann. Chem. Pharm. LXXIV. 301.
**) Cahours, ibid. LXXIV. 306.

Schwefelsäure, wenn diese Säuren im Ueberschuss vorhanden sind, zu krystallisirbaren Salzen, die schon durch Wasser zersetzt werden.

1827. Amidoderivate des Aethoxylbenzols (Phenoläthyläthers) sind nicht näher untersucht; Cahours hat die Existenz einer durch halbe Reduction des Binitrophenoläthyläthers (§. 1822) entstehenden, dem Nitranisidin entsprechenden Base, des Nitrophenetidins: $\Theta_6H_3.NH_2.N\Theta_2.\Theta(\Theta_2H_5)$ festgestellt.

Als Amidophenetol (Amido-phenoläthyläther): $\Theta_6H_4(NH_2).\Theta(\Theta_2H_5)$ ist offenbar die Base anzusehen, welche Schmitt und Nasse*) durch vorsichtiges Erhitzen des Tyrosins erhielten und als Aethyloxyphenylamin bezeichnen (vgl. §. 1819).

Diese Substanz verdichtet sich in Form krystallinischer, meist gelblichweisser Krusten, wenn man sehr kleine Mengen von Tyrosin in dünnwandigen Röhren auf etwa 270° erhitzt.

Das salzsaure Amidophenetol: $\Theta_6H_4(NH_2).\Theta(\Theta_2H_5)$, HCl krystallisirt in schönen, langen Nadeln, die sich leicht in kaltem Wasser und in Alkohol lösen. Mit Platinchlorid bildet es ein schön krystallisirendes Doppelsalz. Das schwefelsaure Salz ist schwer löslich und leicht krystallisirbar. Auch das salpetersaure und das essigsaure Salz können schön krystallisirt erhalten werden.

Diazoderivate der Anisole.

1828. Es wurde früher bereits erwähnt (§. 1818), dass sich die Anisole in Bezug auf Bildung von Diazoderivaten mehr dem Benzol und seinen Homologen als dem Phenol anschliessen. Aus den Amidoderivaten der Anisole entstehen nämlich keine freien Diazoverbindungen, wie dies beim Phenol der Fall ist, man erhält dagegen leicht Säureverbindungen der Diazoderivate und ebenso Diazo-amidoderivate, genau wie dies früher für die vom Benzol sich herleitenden Diazoverbindungen beschrieben worden ist.

Aus den normalen Amidoderivaten der Anisole, also aus Amidophenolmethyläther, Iso-amidophenolmethyläther, etc., sind bis jetzt keine Diazoverbindungen erhalten worden. Der Nitro-amidophenolmethyläther (Nitranisidin) ist der einzige Körper der Anisolgruppe, den man der Einwirkung der salpetrigen Säure ausgesetzt hat. Er verhält sich gegen dieses Reagens genau wie Amidobenzol (Anilin). Wird salpetersaures Nitranisidin mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht Salpetersäurediazonitranisol; leitet man dagegen salpetrige Säure in eine alkoholische Lösung von Nitranisidin, so scheidet sich Diazo-amidonitranisol aus.

*) Ann. Chem. Pharm. CXXXIII. 214.

$\Theta_6H_5.\overline{N} \overset{=}{\overline{N}}, N\Theta_3$
Salpetersäure-Diazobenzol.

$\Theta_6H_4(\Theta.\Theta H_3).\overline{N} \overset{=}{\overline{N}}, N\Theta_3$
Salpetersäure-diazomethoxylbenzol.
(Salpetersäure-diazoanisol.)

$\Theta_6H_5 \overline{N} \overset{=}{\overline{N}}, NH.\Theta_6H_5$
Diazo-amidobenzol.

$\Theta_6H_4(\Theta.\Theta H_3) \overline{N} \overset{=}{\overline{N}}, NH.\Theta_6H_4(\Theta.\Theta H_3)$
Diazo-amido-methoxylbenzol.
(Diazo-amido-anisol.)

Die vom Anisol sich herleitenden Diazoderivate zeigen in Bildung und in Verhalten mit den entsprechenden Benzolderivaten die grösste Aehnlichkeit.

Salpetersäure-Diazo-nitranisol *): $\Theta_6H_3(N\Theta_2)(\Theta.\Theta H_3)N_2.N\Theta_3$ entsteht bei Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaures Nitranisidin. Es scheidet sich bei Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung in Form kleiner, weisser Plättchen aus, die beim Kochen mit Wasser nur schwer zersetzt werden. Das Diazo-nitranisolperbromid bildet kleine, gelbe Plättchen; es liefert beim Kochen mit Alkohol Nitrobromanisol (§. 1823). Das Diazo-nitranisolimid krystallisirt in blassgelben Nadeln und riecht nach Bittermandelöl. Das Platindoppelchlorid wird aus mässig concentrirten Lösungen als gelbes, krystallinisches Pulver gefällt; aus siedendem Wasser krystallisirt es in orangerothen, wohl ausgebildeten Prismen; bei Destillation mit kohlensaurem Natron liefert es Chlornitranisol (§. 1823).

Diazo-amidonitranisol **): $\Theta_6H_3(N\Theta_2)(\Theta.\Theta H_3)N_2.NH.\Theta_6H_3(N\Theta_2)(\Theta.\Theta H_3)$, fällt beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Nitranisidin in mikroskopischen, gelben Krystallen nieder, die sich in Wasser nicht, in heissem Alkohol oder Aether nur schwer lösen. Beim Erhitzen schmilzt es zu einem rothbraunen Oel, welches sich dann unter Verpuffung zersetzt. Kocht man die Verbindung mit starker Salzsäure, so löst sie sich unter Stickstoffentwicklung auf; Aether entzieht der braunen Flüssigkeit ein aromatisch riechendes Oel, welches wahrscheinlich ein Nitroderivat des hydroxylirten Anisols (Nitro-oxyanisol, Nitro-oxy-methoxylbenzol) ist (vgl. §. 1837); die wässrige Lösung enthält salzsaures Nitranisidin.

Homologe des Phenols.

1829. Es wurde früher schon erwähnt (vgl. §. 1773), dass einzelne Körper bekannt sind, die sich nicht nur durch ihre empirische Formel, sondern auch durch ihr Verhalten an das Phenol anschliessen, und die desshalb als wirkliche Homologe des Phenols, d. h. als Monoxylderivate der

---

*) Griess. Proceedings of the R. Soc. III. 1864. 716.

**) Griess, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 1. 102; u. bes. CXXI. 278.

mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe angesehen werden müssen.

Der Theorie nach sollte jedem der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe (§. 1607) zunächst Ein Monoxylderivat oder Phenol entsprechen. Für jedes derartige Phenol könnten dann noch verschiedene isomere Modificationen existiren, deren Verschiedenheit durch die relative Stellung der den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Gruppen bedingt ist.

Da die Isomerie bei den mit dem Phenol homologen Substanzen jedenfalls für das weitere Studium dieser Körper von hoher Wichtigkeit ist, so mögen hier die verschiedenen Ursachen, auf welchen derartige Isomerieen beruhen können, nochmals kurz angedeutet werden. (vgl. §. 1601.)

Die Isomerie kann zunächst dadurch veranlasst werden, dass ein Körper nur ein Alkoholradical enthält, während in einer anderen mit ihm isomeren Substanz zwei Alkoholradicale als Seitenketten vorkommen, etc. Isomer wären z. B.:

$$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right. \qquad \qquad \Theta_6H_3\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right.$$

Aethyl-phenol. Dimethyl-phenol.

Isomere Modificationen könnten weiter, und zwar schon für die einfachste der mit dem normalen Phenol homologen Substanzen dadurch veranlasst werden, dass das eine als Seitenkette vorhandene Alkoholradical in Bezug auf die Hydroxylgruppe anders gestellt ist. Es könnte einen ihr benachbarten Ort einnehmen, oder es könnte von ihr durch ein oder zwei Wasserstoffatome getrennt sein. Man könnte derartige Isomerieen etwa durch folgende Formeln andeuten:

Methylphenol: $\Theta_6H_4(\Theta H_3).\Theta H$ $\qquad$ $\Theta_6H_3(\Theta H_3)H.\Theta H$ $\qquad$ $\Theta_6H_2(\Theta H_3)H_2.\Theta H$.

Dieselbe Zusammensetzung wie die mit dem Phenol homologen Substanzen zeigen natürlich die Aether des Phenols (§. 1817). Z. B.:

$$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H_3\end{matrix}\right. \qquad \qquad \Theta_6H_5.\Theta.\Theta H_3$$

Methylphenol. Phenolmethyläther.

Mit den Phenolen sind ausserdem die wahren aromatischen Alkohole isomer. In diesen ist die Hydroxylgruppe nicht mit dem Kohlenstoff des Benzolkerns in directer Bindung; sie befindet sich vielmehr in dem als Seitenkette vorhandenen Radical, und ihr Sauerstoff steht mit dem Kohlenstoff dieser Seitenkette in Verbindung. Z. B.:

$\Theta_6H_4\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H_3\end{cases}$ Methylphenol. (Kresol.)

$\Theta_6H_5.(\Theta H_2.\Theta H)$ Benzylalkohol.

1830. Man kennt bis jetzt folgende mit dem gewöhnlichen Phenol homologe Substanzen:

$\Theta_6\,H_6\,\Theta$ . . . Phenol.

$\Theta_7\,H_8\,\Theta$ . . . Kresol.

$\Theta_8\,H_{10}\Theta$ . . . Xylylphenol und Phlorol.

—

$\Theta_{10}H_{14}\Theta$ . . . Thymol.

Das Kresol ist jedenfalls als Methylphenol anzusehen; es ist das Hydroxylderivat des Methylbenzols (Toluols) und es kann in der That aus Toluidin und folglich auch aus Toluol erhalten werden.

Das Xylylphenol ist, aller Wahrscheinlichkeit nach, Dimethylphenol; dafür spricht wenigstens sein Vorkommen im Steinkohlentheer, und der Umstand, dass in trocknen Destillationsproducten der Art bis jetzt nur methylhaltige Derivate des Benzols aufgefunden worden sind (vgl. §. 1610).

Das mit dem Xylylphenol isomere Phlorol kann mit grosser Wahrscheinlichkeit als Aethylphenol angesehen werden, obgleich kein Versuch vorliegt, welcher für diese Ansicht direct beweisend wäre.

Das Thymol ist wohl Propyl-methylphenol, also ein Hydroxylderivat des Cymols (§. 1617). Diese Ansicht wird schon dadurch wahrscheinlich, dass in den ätherischen Oelen, welche das Thymol enthalten, und auch in anderen sehr verwandten ätherischen Oelen, Cymol (Propyl-methyl-benzol) vorkommt. Sie gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch einige von Lallemand beobachtete Zersetzungen des Thymols, bei welchen Propylen, Bichlorcumol (Bichlorpropylbenzol) und Trichlorkresol (Trichlor-methylphenol) beobachtet wurden.

1831. In Bezug auf Verhalten der mit dem Phenol homologen Substanzen genügen wenige Worte.

Bei den wenigen bis jetzt näher untersuchten Metamorphosen zeigen diese Körper mit dem Phenol selbst grosse Aehnlichkeit. Es erklärt sich dies daraus, dass sie, wie das Phenol, den vom Wasser herrührenden Rest ΘH enthalten, und dass in ihnen, wie in dem Phenol selbst, die vom Benzol noch vorhandenen Wasserstoffatome ihre Vertretbarkeit durch Elemente oder durch Gruppen beibehalten haben.

Die homologen Phenole können also den Wasserstoff der Hydroxylgruppe gegen Metalle, gegen Alkoholradicale und auch gegen Säureradicale austauschen. Ob die ganze Hydroxylgruppe, wie durch Chlor,

so auch durch Wasserstoff ersetzt werden kann, ist bis jetzt nicht ermittelt.

Der vom Benzolkern noch vorhandene Wasserstoff kann durch Chlor, Brom oder Jod vertreten werden. Er ist ferner ersetzbar durch die Nitrogruppe: $N\Theta_2$. Durch Reduction dieser Nitroderivate können dann Amidoderivate erhalten werden; aus diesen sind Diazoverbindungen darstellbar, etc. Bei Einwirkung von Schwefelsäure wird Wasserstoff durch den Rest $S\Theta_3H$ vertreten; es entstehen also Sulfosäuren (§. 1946). Bei gleichzeitiger Einwirkung von Kohlensäure und Natrium tritt die Gruppe $\Theta\Theta_2H$ ein, und es werden aromatische Oxysäuren gebildet, die zu den angewandten Phenolen in derselben Beziehung stehen wie die Salicylsäure zum normalen Phenol.

Eine fundamentale Verschiedenheit, verglichen mit dem Phenol selbst, sollten die ihm homologen Substanzen stets dann zeigen, wenn die in ihnen als Seitenketten vorhandenen Alkoholradicale Veränderungen erleiden. Umwandlungen der Art sind bis jetzt nicht beobachtet, aber es sind in dieser Richtung auch so gut wie keine Versuche angestellt.

Erwähnung verdient hier nur, dass Rommier und Bouilhon durch Oxydation des bei 195°—220° siedenden Theils des Steinkohlentheerkreosots, der also wohl wesentlich aus Kresol und Xylylphenol bestand, ein Product erhalten haben, welches mit Chinon (§. 1845) homolog sein soll; es ist §. 1872 als Phloron beschrieben.

Bildung und Vorkommen. Die Theorie deutet wesentlich zwei Bildungsweisen an, die für das weitere Studium der Phenole von Wichtigkeit sind.

1) Aus jedem mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoff muss sich ein entsprechendes Phenol darstellen lassen. Z. B. dadurch, dass man zunächst den Kohlenwasserstoff nitrirt, den Nitrokörper reducirt, das Amidoderivat in eine Diazoverbindung umwandelt, und diese schliesslich durch Wasser zersetzt.

Dieser Weg macht jedenfalls die Darstellung zahlreicher neuer Phenole möglich. Er giebt ferner für jedes so dargestellte Phenol direct die Constitution; vorausgesetzt natürlich, dass die Constitution des erzeugenden Kohlenwasserstoffs bekannt ist. Aus Aethylbenzol wird sich ein Aethylphenol, aus Dimethylbenzol ein Dimethylphenol erhalten lassen, etc.

2) Eine zweite von theoretischem Gesichtspunkt aus interessante Bildungsweise der Phenole beruht auf Zersetzung der mit der Salicylsäure homologen Säuren. So ist bis jetzt aus Phloretinsäure das Phlorol erhalten worden:

Salicylsäure $\Theta_7H_6\Theta_3 = \Theta\Theta_2 + \Theta_6H_6\Theta$ Phenol

Phloretinsäure $\Theta_9H_{10}\Theta_3 = \Theta\Theta_2 + \Theta_8H_{10}\Theta$ Phlorol.

Einzelne der mit dem Phenol homologen Substanzen bilden sich neben Phenol bei trockner Destillation complicirt zusammengesetzter Materien. So hat man im Steinkohlentheer und im Holztheer Kresol aufgefunden, und der erstere enthält nach H. Müller auch Xylylphenol.

Das Thymol endlich kommt fertig gebildet in einigen ätherischen Oelen vor.

1832. Kresol, Hydroxyltoluol, Kressylalkohol*): $\Theta_7H_8\Theta = \Theta_6H_4.\Theta H_3.\Theta H$. Diese mit Benzylalkohol isomere Verbindung, welche zum Toluol in derselben Beziehung steht, wie das Phenol zum Benzol, wurde 1854 von Williamson und Fairlie in dem über 200° siedenden Theil des rohen, aus Steinkohlentheer dargestellten Phenols aufgefunden und 1858 von Duclos auch aus Holztheer abgeschieden und genauer untersucht. Das Kresol scheint ferner, nach Städeler's Versuchen, neben Phenol, im Harn vorzukommen (Taurylsäure). Es kann künstlich aus Toluidin und folglich auch aus Toluol erhalten werden.

Zur Darstellung des Kresols löst man die zwischen 150° und 220° übergehenden Fractionen des Steinkohlen- oder Holztheerkreosots in verdünnter Natronlauge, entfernt die ungelöst bleibenden Kohlenwasserstoffe, säuert die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und trennt das ausgeschiedene Gemenge von Phenol und Kresol nach vorherigem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium durch wiederholte fractionirte Destillation. Nach H. Müller **) kann diese verhältnissmässig langwierige Scheidung dadurch wesentlich abgekürzt werden, dass man der Destillation eine fractionirte Fällung, oder was auf dasselbe hinausläuft, eine fractionirte Sättigung vorausgehen lässt. Das Kresol zeigt nämlich beträchtlich geringere Affinität zu Alkalien als das Phenol, es geht desshalb zuletzt in die kalische Lösung und wird durch Säuren zuerst daraus abgeschieden (vgl. §. 1778).

3) Sehr reines Kresol kann mit Leichtigkeit aus Toluidin erhalten werden. Man behandelt salpetersaures Toluidin mit salpetriger Säure, führt das gebildete salpetersaure Diazototuol in schwefelsaures Diazotoluol über, und zersetzt dieses durch Kochen mit Wasser (vgl. §. 1767).

Das Kresol wird gewöhnlich als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten, die bei 203° siedet und bei — 18° noch nicht erstarrt. Das reine, aus Toluidin dargestellte Kresol ist fest und krystallisirbar. In einer Atmosphäre von Wasserstoffgas siedet das Kresol ohne Veränderung zu erleiden, bei 201°; bei wiederholter Destillation an der Luft erfährt es eine partielle Zersetzung, indem es jedesmal einen theerartigen Rückstand lässt, während zugleich ein Theil unter 200° übergeht, der aus Phenol bestehen soll.

---

*) Williamson u. Fairlie, Ann. Chem. Pharm. XCII. 319. — Duclos, ibid. CIX. 135. — Städeler, ibid. LXXVII, 24.

**) Zeitschr. f. Ch. 1865. Neue Folge I. 271.

Es ist wenig löslich in Wasser, von Alkohol und Aether wird es in allen Verhältnissen gelöst. Nach Fairlie ist es fast unlöslich in Ammoniak, aber nach Duclos löst es sich darin ebenso leicht wie Phenol. Mit Kalium oder Natrium entwickelt es Wasserstoff und bildet Kresolkali oder Kresolnatron. Das letztere erzeugt mit Monochloressigsäure Kresoxacetsäure, die ein grünes, wenig lösliches Kupfersalz bildet. Starke Salpetersäure wirkt heftig auf Kresol ein; wenn dieselbe gut abgekühlt ist, entsteht Trinitrokresol. Verdünnte Salpetersäure erzeugt Mononitrokresol. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Kresolsulfosäure. Wird Kresol der gleichzeitigen Einwirkung von Natrium und Kohlensäure ausgesetzt, so wird Kresotinsäure gebildet. Fünffach Chlorphosphor liefert Kresylchlorür (Monochlortoluol) und phosphorsaures Kresol, welches letztere mit essigsaurem Kali essigsaures Kresol und mit Kaliumalkoholat Kresoläthyläther erzeugt. Behandelt man Kresol mit einem aus chromsauren Kali und Schwefelsäure bestehenden Oxydationsgemisch, so bildet sich das §. 1872 zu beschreibende Phloron.

1833. Die Verbindungen des Kresols mit Alkalien sind nicht näher untersucht; ebenso ist für Alkohol- oder Säureradicale enthaltende Abkömmlinge fast nur die Existenz nachgewiesen. Von Substitutionsproducten sind mit Sicherheit nur Nitroderivate bekannt. Chlorsubstitutionsproducte sind aus Kresol noch nicht erhalten worden; Körper, die sich ihrer Zusammensetzung nach als solche betrachten lassen, entstehen bei Destillation des fünffach gechlorten Thymols; sie sind bei diesem beschrieben (§. 1835). Für die s. g. Kresolschwefelsäure gilt das bei der Phenylschwefelsäure Gesagte; sie ist eine wahre Sulfosäure und wird desshalb später beschrieben (§. 1946).

Nitrosubstitutionsproducte des Kresols. Mononitrokresol. $\Theta_7H_6(N\Theta_2).\Theta H$. Eine auf 60° — 70° erwärmte wässrige Lösung von Kresol nimmt beim vorsichtigen Zusetzen von sehr verdünnter Salpetersäure eine gelbbraune Farbe an, stösst aromatisch riechende Dämpfe aus und setzt darauf braune, ölartige Tropfen ab, die mit etwas Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Das Mononitrokresol bildet einen gelbbraunen, geruchlosen Syrup, der in Alkohol leicht löslich ist und thierische Gewebe dauernd gelb färbt. Es scheint mit Alkalien Verbindungen einzugehen. (Duclos).

Dinitrokresol. $\Theta_7H_5(N\Theta_2)_2\Theta H$. Entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure auf Kresolsulfosäure. Eine Lösung der letzteren in 5 bis 6 Th. Wasser, oder ein diesen Verhältnissen entsprechendes Gemenge von Kresol, Schwefelsäure und Wasser wird mit einer geringen Menge zuvor mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Salpetersäure erwärmt, nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen Harze abfiltrirt und abermals mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, worauf sich beim Erkal-

ten das Binitrokresol als gelbes Oel abscheidet. Es ist in Alkohol löslich, konnte aber nicht krystallisirt erhalten werden; bei vorsichtigem Erwärmen scheint es sich unzersetzt zu verflüchtigen, stärker erhitzt verpufft es. Von Salzen ist nur das Ammoniaksalz dargestellt, welches leicht löslich und schwierig krystallisirbar ist. (Duclos).

Trinitrokresol. $\Theta_7H_4(N\Theta_2)_3 . \Theta H$. Von Fairlie entdeckt und von Duclos genauer untersucht. Zur Darstellung dieser Verbindung fügt man abgekühlte rauchende Salpetersäure portionsweise zu ebenfalls erkältetem Kresol; die Mischung nimmt eine rothe Farbe an und theilt sich, sobald ein dem Kresol gleiches Volum an Salpetersäure verbraucht ist, in zwei Schichten, von denen die obere, tief rothe, das Trinitrokresol enthält, während die untere eine schwarze theerige Masse darstellt. Man kann auch nach der zur Darstellung von Binitrokresol gegebenen Vorschrift verfahren, und dieses mit der überstehenden Flüssigkeit eindampfen. Das Trinitrokresol krystallisirt gemengt mit Oxalsäure aus, wird von dieser durch Waschen mit kaltem Wasser befreit und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es bildet gelbe Nadeln, die 449 Th. Wasser von 20° und 123 Th. von 100° zur Lösung bedürfen und von Alkohol, Aether und Benzol leichter gelöst werden. (Duclos). Das Trinitrokresol ist demnach bedeutend schwerer löslich in Wasser als Pikrinsäure, und aus diesem Grunde ist für die Darstellung desselben ein völlig phenolfreies Kresol nicht erforderlich. (Kellner und Beilstein). Die Lösungen des Trinitrokresols reagiren sauer, haben eine gelbe Farbe und färben Haut, Wolle und Seide intensiv gelb. Etwas über 100° erhitzt, schmilzt es; bei stärkerem Erhitzen tritt Verpuffung ein.

Mit Bleichkalk, sowie mit chlorsaurem Kali und Salzsäure entwickelt sich der Geruch nach Chlorpikrin. Mit weingeistigem Schwefelammonium entsteht Amidodinitrokresol.

Von den Salzen krystallisirt das Kaliumsalz $\Theta_7H_4(N\Theta_2)_3\Theta K$ in kleinen, orangerothen Nadeln, die in Wasser mässig löslich sind und die in stärkerer Hitze wie pikrinsaures Kali verpuffen. Das Ammoniaksalz bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das Bleisalz wird durch Vermischen verdünnter, siedender Lösungen von trinitrokresylsaurem Ammoniak und essigsaurem Blei dargestellt und scheidet sich beim Erkalten in mikroskopischen Nadeln aus, die gegen Wasser eine mittlere Löslichkeit zeigen.

Von Amidoderivaten ist nur das Amidodinitrokresol*) dargestellt. Es entsteht, wenn eine alkoholische Lösung von Trinitrokresol mit Ammoniak und dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird. Die tief rothe Flüssigkeit wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit ammoniakalischem Wasser ausgezogen und die filtrirte Lösung mit sehr

---

*) Kellner und Beilstein, Ann Chem. Pharm. CXXVIII. 164.

verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wodurch das Amidodinitrokresol als sehr dunkel gefärbter Niederschlag ausfällt; durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder heissem Alkohol erhält man es rein. Es stellt dann gelbe Nadeln dar, die sich nur wenig in heissem Wasser lösen und in kaltem so gut wie unlöslich sind, von Alkohol und Aether aber leicht gelöst werden. Die Salze desselben sind meist nur wenig löslich. Unter ihnen ist das Magnesiasalz besonders charakteristisch; es wird beim Zusammenbringen concentrirter Lösungen des Ammoniaksalzes und schwefelsaurer Magnesia in kleinen Krystallen erhalten, die aus warmem Wasser in zollangen Spiessen anschiessen.

1834. Während für das eben abgehandelte Phenol von der Formel $\Theta_7H_8\Theta$ drei durch relativ verschiedene Stellung der Methyl- und Hydroxylgruppe bedingte Isomere möglich erscheinen, so sind für das jetzt zu betrachtende: $\Theta_8H_{10}\Theta$ dadurch noch mehr Isomerieen denkbar, dass hier anstatt zweier Methylseitenketten auch eine Aethylgruppe vorkommen kann.

Bis jetzt ist nur ein Phenol von dieser Formel genauer beschrieben, nämlich das Phlorol; es ist, wie §. 1830 erwähnt, wahrscheinlich Aethylphenol.

H. Müller*) erwähnt noch ein im Steinkohlentheer vorkommendes Xylylphenol, und Rembold**) giebt an, dass der in Kalilauge lösliche Theil des Aloïsols (so bezeichnete Robiquet das Product der Destillation der Aloë mit Aetzkalk) nach Eigenschaften und Zusammensetzung Xylylalkohol sei. Ob diese letzteren Verbindungen identisch sind und in welchen Beziehungen die drei erwähnten Substanzen zu den durch Zersetzung der Diazoverbindungen des Xylols und des Aethylbenzols zu erhaltenden Phenolen stehen, ist noch nicht ermittelt.

Phlorol. Phlorylalkohol. $\Theta_8H_9.\Theta H$. Wurde 1857 von Hlasiwetz***) durch Destillation des phloretinsauren Baryts mit Kalk erhalten. Hofmann †) führt es auch unter den Destillationsprodukten der Steinkohlen auf (vgl. §. 1611). Das Phlorol ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von aromatischem, an Phenol erinnerndem Geruche und brennendem Geschmacke. Es siedet gegen 220⁰ und wird beim Abkühlen auf — 18° nur dickflüssig und nicht fest. Sein spec. Gew. wurde für 12° = 1,0374 gefunden. In Wasser ist es nur wenig löslich; von concentrirter Schwefelsäure wird es dagegen leicht gelöst. Hierbei entsteht, wie es scheint, eine Sulfosäure, die mit Baryt ein lösliches und leicht

---

*) H. Müller, Zeitschr. f. Chem. 1865. 271.
**) Ann. Chem. Pharm. CXXXVIII. 186.
***) Ann. Chem. Pharm. CII. 166.
†) International exhibition, Reports. 121.

zersetzbares Salz giebt. Chlor, Brom und Salpetersäure erzeugen mit dem Phlorol Substitutionsproducte. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Kohlensäure und Natrium entsteht Phloretinsäure. (Kolbe und Lautemann).

Ein Bromsubstitutionsproduct wird bei Behandlung von Phlorol mit Brom erhalten und bleibt nach dem Verdunsten des überschüssigen Broms als weisse krystallinische Masse zurück, die sich in Alkohol, aber nicht in Wasser löst.

Trinitrophlorol: $\Theta_8H_6(N\Theta_2)_3.\Theta H$ entsteht unter heftiger Reaction beim Eintragen von Phlorol in abgekühlte, starke Salpetersäure. Nachdem die ausgeschiedenen Harztropfen durch längeres Erwärmen gelöst sind, lässt man erkalten und erhält dadurch die Verbindung in gelben Krystallen, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden können.

1835. Thymol: $\Theta_{10}H_{13}.\Theta H$*). Alle im Vorhergehenden beschriebenen Phenole treten als Zerstörungsproducte organischer Materien durch hohe Temperatur auf; das jetzt zu betrachtende Thymol dagegen, das sich durch seine Formel und eine gewisse Aehnlichkeit im chemischen Verhalten an die Phenole anschliesst, findet sich fertig gebildet in der Natur. Es kommt gleichzeitig mit Kohlenwasserstoffen (Thymen $\Theta_{10}H_{16}$; Cymol $\Theta_{10}H_{14}$, §. 1617) in verschiedenen ätherischen Oelen vor; so im Monardaöl (Monarda punctata), Thymianöl (Thymus vulgaris) und dem Oel von Ptychotis ajowan.

Zur Darstellunng des Thymols wird Thymianöl mit concentrirter Natronlauge geschüttelt, die alkalische Flüssigkeit von ungelöst bleibenden Thymen und Cymol getrennt und nachher, nach Verdünnen mit Wasser, durch Salzsäure zersetzt. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man es rein.

Das Thymol krystallisirt in farblosen Tafeln; es schmilzt bei 44°, kann nach dem Erkalten noch lange flüssig bleiben und siedet bei 230°. Es riecht angenehm nach Thymian, schmeckt brennend, pfefferartig, löst sich leicht in Alkohol und Aether, kaum in Wasser. Thymol löst im geschmolzenen Zustande Natrium unter Wasserstoffentwicklung auf und erzeugt Thymolnatron $\Theta_{10}H_{13}.\Theta Na$. Chlor, Brom und Salpetersäure erzeugen Substitutionsproducte; Schwefelsäure bildet eine krystallisirbare Sulfosäure; bei Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht ein dem Chinon verwandter Körper, das Thymoyl. (§. 1873.). Durch gleichzeitige Einwirkung von Kohlensäure und Natrium wird Thymotinsäure gebildet.

Die Kali- und Natronverbindung sind leicht löslich in Wasser und Alkohol

---

*) Vgl. bes. Arppe Ann. Chem. Pharm. LVIII. 41; Dovery, ibid LXIV. 374. — Lallemand, ibid. CI. 119; CII. 119. — Haines, Jahresber. 1856, 622. Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. XCVIII. 307; XCIII. 269.

und werden schon durch Kohlensäure zerlegt. Eine Verbindung $\Theta_{10}H_{13}.\Theta Na$ kann auch durch Ueberleiten von Thymoldampf über rothglühenden Natronkalk erhalten werden und bildet eine in der Hitze flüssige, beim Erkalten erstarrende Masse. Geschmolzenes Thymol absorbirt Ammoniakgas, das aber beim Erstarren langsam wieder entweicht.

Thymoläthyläther $\Theta_{10}H_{13}.\Theta(\Theta_2H_5)$ *) bildet sich beim Erhitzen von Thymolnatron mit Jodäthyl auf 100° und stellt eine bei 222° siedende, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von aromatischem, an Mohrrüben erinnerndem Geruch und brennendem Geschmack. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und wird durch concentrirte Kalilauge selbst in der Wärme nicht verseift. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf und erzeugt eine in Wasser lösliche Verbindung. (Jungfleisch).

Ueber die Substitutionsproducte des Thymols liegen fast nur die Angaben von Lallemand vor, die indessen ziemlich widersprechender Art sind und weiterer Bestätigung, beziehungsweise Berichtigung, in hohem Grade bedürftig erscheinen.

Wenn Chlor in der Kälte so lange auf Thymol einwirkt, bis dieses um $^2/_3$ seines Gewichtes zugenommen hat, so scheiden sich zuweilen gelbliche Nadeln von Trichlorthymol aus, die durch Umkrystallisiren aus Aetherweingeist rein erhalten werden. Diese Verbindung schmilzt bei 61° und zersetzt sich gegen 180°; sie verwandelt sich durch concentrirte Schwefelsäure bei 100° in ein farbloses, beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel, das aus Trichlorphenol bestehen soll.

Bei länger fortdauernder Einwirkung des Chlors auf das Thymol erhält man ein rothgelbes, zähes Oel, in welchem sich allmälig harte Krystalle bilden, die, durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, die Formel des fünffach gechlorten Thymols: $\Theta_{10}H_8Cl_5.\Theta H$ besitzen. Das Pentachlorthymol schmilzt bei 98°; stärker erhitzt zersetzt es sich gegen 200° in Salzsäure, Propylen (früher für Biformen Θ_2H_8 ausgegeben), einen im Retortenhalse erstarrenden Körper und Kohle. Das feste Product ist nach Lallemands Angaben $\Theta_7H_4Cl_4\Theta$ zusammengesetzt, krystallisirt aus Alkohol und Aether in seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 150° und ist vielleicht Tetrachlorkresol.

Durch Erhitzen von unreinem fünffach gechlortem Thymol, wie dasselbe durch Behandlung von Thymol mit überschüssigem Chlorgas im zerstreuten Licht, und mehrstündiges Aussetzen des Productes an das Sonnenlicht erhalten wird, entsteht Salzsäure, Propylen, ein Körper von der Zusammensetzung des Bichlorcumols $\Theta_9H_{10}Cl_2$, ein festes Product $\Theta_7H_5Cl_3\Theta$ und Kohle. Die Verbindung $\Theta_7H_5Cl_3\Theta$, möglicherweise Trichlorkresol, schmilzt bei 95°, siedet bei 270° und giebt mit Ammoniak und Kali krystallisirbare Verbindungen.

Pentabromthymol bildet sich durch Einwirkung von Brom auf Thymol im Sonnenlichte und lässt sich aus Aether krystallisirt erhalten. Beim Erhitzen liefert es keinen Kohlenwasserstoff.

Dinitrothymol: $\Theta_{10}H_{11}(N\Theta_2)_2.\Theta H$ erhielt Lallemand durch vorsichtiges

*) Jungfleisch, Zeitschr. f. Chem. 1865, 531.

Zusetzen von Salpetersäure zu einer wässrigen Lösung von Thymolsulfosäure. Es scheidet sich als röthliches, bald erstarrendes Oel aus; in reinem Zustande schmilzt die Verbindung bei 55°, ist sehr wenig löslich in Wasser, löst sich aber fast in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Es giebt gut krystallisirende Salze, von denen das in Wasser sehr wenig lösliche Kalisalz orangegelbe oder rubinrothe Farbe zeigt, je nachdem es wasserhaltig oder wasserfrei ist.

Das Trinitrothymol entsteht aus der vorigen Verbindung beim Lösen derselben in abgekühlter Salpeterschwefelsäure und scheidet sich auf Wasserzusatz in gelblich weissen Flecken aus. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt, stellt es citronengelbe Nadeln dar, die bei 110° schmelzen. Die Salze sind löslicher als die des Dinitrothymols; sie sind gelb oder blass orangegelb und zersetzen sich alle gegen 150° unter Explosion.

Das Trinitrothymol sowohl als das Dinitrothymol sollen beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure in krystallisirbare Aether übergehen.

Bihydroxylderivate, zweiatomige Phenole.

1836. Wenn zwei Wasserstoffatome des Benzols durch den Wasserrest ΘH vertreten werden, so entstehen die §. 1770 schon erwähnten Bihydroxyl- oder Bioxylderivate des Benzols.

$$\Theta_6H_4.(\Theta H)_2 = \Theta_6H_4 \left\{ \begin{matrix} \Theta H \\ \Theta H \end{matrix} \right.$$

Diese Substanzen können natürlich auch auf das Phenol bezogen, und als Phenol angesehen werden, in welchem ein Wasserstoff des Benzolrestes Θ_6H_5 durch den Wasserrest ΘH vertreten ist. Man könnte sie, dieser Auffassung entsprechend, als Oxyphenole bezeichnen.

Die Theorie deutet die Existenz dreier Substanzen von dieser Formel an (vgl. §. 1602), deren Isomerie dadurch veranlasst wird, dass die beiden Hydroxylgruppen sich an relativ verschiedenen Orten befinden. Man kennt in der That drei Körper, die, ihrem ganzen Verhalten nach, als Bihydroxylderivate des Benzols angesehen werden müssen. Es sind: das Hydrochinon, das Resorcin und das Brenzcatechin.

Diese drei Modificationen des Bihydroxylbenzols entsprechen den drei früher beschriebenen Modificationen des Monojodphenols (vgl. §. 1789), und sie können, wie Körner gezeigt hat, aus diesen durch Einwirkung von schmelzendem Kali dargestellt werden. Sie reihen sich demnach den §. 1784 zusammengestellten drei Reihen von Biderivaten des Benzols in folgender Weise ein:

	Orthoreihe.	Parareihe.	Metareihe.
$\Theta_6H_4J.\Theta H$ . .	Orthojodphenol.	Parajodphenol.	Metajodphenol.
$\Theta_6H_4.(\Theta H)_2$ . .	Hydrochinon.	Resorcin.	Brenzcatechin.

Für die Stellung des Hydrochinons in der Orthoreihe ist ausserdem noch die Thatsache beweisend, dass das gewöhnliche Oxydationsproduct

des Hydrochinons, das Chinon, auch durch Oxydation des Phenylendiamins erhalten werden kann, welches letztere dem gewöhnlichen Jodanilin und folglich auch dem aus ihm entstehenden Orthojodphenol analog ist.

Es wurde früher erwähnt, (§. 1588) das Hydrochinon leite sich vielleicht nicht von der geschlossenen Kette des Benzols, sondern von der offenen Kette Θ_6H_6 ab. Diese Auffassung würde zu einer verhältnissmässig einfachen Interpretation des aus dem Hydrochinon entstehenden Chinons, und aller weiteren Umwandlungsproducte beider führen. Man hätte zu Gunsten dieser Anschauungsweise den Umstand anführen können, dass, verschiedenen Angaben nach, Brenzcatechin und Hydrochinon gleichzeitig als Spaltungsproducte einer und derselben Verbindung auftreten.

Seitdem Körner gezeigt hat, dass das aus Jodanilin dargestellte, reine Orthojodphenol beim Schmelzen mit Kali nur Hydrochinon liefert, während Kekulé andrerseits fand, dass die Metaphenolsulfosäure beim Schmelzen mit Kali nur Brenzcatechin erzeugt, kann es als nachgewiesen betrachtet werden, dass das Hydrochinon das der Orthoreihe zugehörige Bihydroxylbenzol ist.

Dafür, dass das Hydrochinon sich von der geschlossenen Kette Θ_6H_6 des Benzols ableitet, ist ausserdem noch die von Gräbe in neuester Zeit gemachte Beobachtung beweisend; die nämlich, dass das vom Chinon sich ableitende Chloranil, bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid gewöhnliches Perchlorbenzol erzeugt.

Wenn also bei der Zersetzung einer und derselben Substanz gleichzeitig Hydrochinon und Brenzcatechin gebildet werden, so erklärt sich dies entweder, wie bei der Chinasäure, aus der Constitution der sich zersetzenden Verbindung, oder es hat wohl seinen Grund darin, dass die sich zersetzenden Materien Gemische zweier isomerer Modificationen sind, genau wie das aus Phenol dargestellte Monojodphenol (§. 1789).

1837. Chemischer Charakter. Ueber das allgemeine Verhalten der Bihydroxylbenzole genügen wenige Worte, da dieser Gegenstand schon gelegentlich der Hydroxylderivate überhaupt besprochen wurde (§. 1771), und da zudem die Bioxylbenzole verhältnissmässig wenig untersucht sind.

Salzartige Verbindungen der Bihydroxylbenzole sind nur sehr wenige bekannt, sie sind zum grössten Theil leicht zersetzbar. Auch Aetherarten mit Alkoholradicalen hat man aus den Bihydroxylbenzolen selbst bis jetzt nicht dargestellt; ein Körper, der offenbar als Monomethyläther des Brenzcatechins betrachtet werden muss, ist später beschrieben (vgl. Guajacol §. 1868); als Monomethyläther eines nitrirten Bihydroxylbenzols ist wahrscheinlich das §. 1828 erwähnte Oxy-nitranisol anzusehen. Einatomige Säureradicale sind in das Resorcin und in das Brenzcatechin eingeführt worden; man hat aus beiden Biacetylderivate erhalten.

Dass die beiden Hydroxylgruppen, aller Wahrscheinlichkeit nach, beim Erhitzen mit Zinkstaub durch Wasserstoff, und bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid durch Chlor werden ersetzt werden können, wurde §. 1771 bereits erwähnt. Bis jetzt sind diese Reactionen für keins der drei isomeren Bihydroxylbenzole verwirklicht.

Auch die Substitutionsderivate der Bihydroxylbenzole sind

nur sehr unvollständig bekannt. Für das Hydrochinon kennt man vier Chlorsubstitutionsproducte und ausserdem ein Tetrabromderivat. Aus dem Resorcin ist Tribromresorcin erhalten worden.

Nitroderivate sind bis jetzt aus keinem der drei Bihydroxylbenzole dargestellt worden. Man kennt indess ein Binitrohydrochinon; und ausserdem eine der Pikrinsäure ähnliche Säure, die offenbar als Trinitroderivat eines Bihydroxylbenzols und zwar des Brenzcatechins anzusehen ist, sie wird meist als Styphninsäure bezeichnet (§. 1858).

Als ein Amidoderivat eines Bihydroxylbenzols ist vielleicht das §. 1879 beschriebene, aus Phloroglucin entstehende Phloramin anzusehen.

Sulfosäuren sind aus dem Hydrochinon und aus dem Resorcin erhalten worden (vgl. §. 1880).

Das Hydrochinon zeigt in mancher Hinsicht ein bemerkenswerthes und von dem des Resorcins und des Brenzcatechins abweichendes Verhalten. Es liefert namentlich bei Oxydation, durch directen Verlust von zwei Atomen Wasserstoff, einen eigenthümlichen, als Chinon bezeichneten Körper: $\Theta_6H_4\Theta_2$. Ob aus diesem eigenthümlichen Verhalten des Hydrochinons, welches nachher noch ausführlicher erörtert werden soll (§. 1840), der Schluss gezogen werden kann, das Hydrochinon sei dasjenige Bihydroxylbenzol, in welchem sich die beiden Hydroxylgruppen an benachbarten Orten befinden, kann für den Augenblick nicht mit Bestimmtheit entschieden werden.

Obgleich das Hydrochinon jedenfalls mit besonderer Leichtigkeit zwei Atome Wasserstoff zu verlieren und so Chinon zu erzeugen im Stande ist, und obgleich diese Reaction bis jetzt weder für das Resorcin noch für das Brenzcatechin beobachtet wurde, so ist es doch immerhin bemerkenswerth, dass ein mit dem Chinon isomerer Körper existirt, das Umbelliferon, und dass dieses bei Einwirkung von schmelzendem Kali in Resorcin übergeführt wird. Vielleicht steht also das Umbelliferon zum Resorcin in derselben Beziehung wie das Chinon zum Hydrochinon. Es verdient weiter Erwähnung, dass aus dem vom Brenzcatechin sich herleitenden Guajacol, und aus dem mit ihm homologen Kreosol (§. 1869) bei Einwirkung von Chlor Substanzen gebildet werden, welche mit den Chlorsubstitutionsproducten des Chinons homolog sind, und mit diesen grosse Aehnlichkeit zeigen (vgl. §. 1874).

1838. Bildung. Von den verschiedenen Bildungsweisen können hier nur diejenigen nochmals kurz zusammengestellt werden, die von theoretischem Gesichtspunkt aus besonderes Interesse bieten (vgl. §. 1772).

1) Aus Monohydroxylbenzol (Phenol) können in verschiedener Weise Bihydroxylbenzole erhalten werden.

a) Die Monojodphenole liefern beim Schmelzen mit Kalihydrat Bihydroxylbenzole. Lautemann hatte so aus dem aus Jodsalicylsäure dargestellten Jodphenol einen Körper erhalten, der die Reactionen des Brenzcatechins zeigte. Körner zeigte dann, dass die drei isomeren Modifica-

tionen des Bihydroxylbenzols, das Hydrochinon, das Resorcin und das Brenzcatechin aus den entsprechenden drei Modificationen des Monojodphenols gewonnen werden können.

b) Die aus Phenol entstehenden Sulfosäuren (§. 1936) erzeugen beim Schmelzen mit Kalihydrat ebenfalls Bihydroxylbenzole. Aus der einen Modification der Phenolsulfosäure wird leicht Brenzcatechin erhalten; die andere Modification liefert Resorcin. (Kekulé.)

c) Das Phenol wird sich voraussichtlich auch dadurch in Bihydroxylbenzole umwandeln lassen, dass man die beiden Modificationen des Mononitrophenols reducirt, die entstehenden Amidophenole in Diazoderivate umwandelt und diese durch Wasser zersetzt. Diese Reihe von Reactionen ist bis jetzt für kein Amidophenol verwirklicht und auch bei Zersetzung der aus Amidonitrophenol und Amidodinitrophenol entstehenden Diazoverbindungen erhielt Griess keine wohlcharakterisirte Producte. Dagegen ist aus der vom Amidonitroanisol sich ableitenden Diazoverbindung ein Körper erhalten worden, der offenbar der Monomethyläther eines nitrirten Bihydroxylbenzols ist. Griess bezeichnet diese Substanz als Oxynitroanisol. (§. 1828).

2) Von Interesse für die Constitution der sich zersetzenden Substanz ist die von Müller beobachtete Bildung von Brenzcatechin bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Guajacol (§. 1868). Es entsteht dabei gleichzeitig Jodmethyl; die Reaction zeigt also, dass das Guajacol zum Brenzcatechin in ähnlicher Beziehung steht, wie das Anisol zum Phenol; sie beweist, dass es ein Methyläther des Brenzcatechins ist.

3) Dass bei Zersetzung aromatischer Bioxycarbonsäuren Bihydroxylbenzole gebildet werden, wurde §. 1772 schon erwähnt. Man hat:

$$\Theta_6H_3\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta\Theta_2H\end{cases} = \Theta\Theta_2 + \Theta_6H_4\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\end{cases}.$$

arom. Bioxycarbonsäure (Protocatechusäure, Oxysalicylsäure, Carbohydrochinonsäure)	Bihydroxylbenzol. (Brenzcatechin, Hydrochinon.)

Eine ausführlichere Besprechung der Frage, welche Bioxycarbonsäuren bei Zersetzung Brenzcatechin, welche anderen dagegen Hydrochinon liefern, muss der specielleren Beschreibung der sich zersetzenden Säuren vorbehalten bleiben. Es muss indessen jetzt schon bemerkt werden, dass in der Geschichte der aromat. Bioxycarbonsäuren einige Unsicherheit und wohl auch Verwirrung herrscht, und dass, wie es scheint, verschiedene Säuren bisweilen mit denselben Namen bezeichnet werden, und umgekehrt.

4) Aus Chinasäure entsteht, schon bei Zersetzung durch Hitze, gleichzeitig Hydrochinon und Brenzcatechin. Die Theorie dieser Spaltung kann erst gelegentlich der Chinasäure gegeben werden.

Das Auftreten der Bihydroxylbenzole bei der Zersetzung complicirter zusammengesetzter Materien wird gelegentlich der einzelnen hierher gehörigen Verbindungen erwähnt.

1839. Homologe der Bihydroxylbenzole. Die Theorie deutet die Existenz von Körpern an, die mit den drei Modificationen des Bihydroxylbenzols homolog, und zwar in verschiedener Weise homolog sein können. Alle Substanzen der Art sind §§. 1861 ff. besprochen. An diese Körper reihen sich dann ausserdem einige Verbindungen an, die mit dem vom Hydrochinon sich herleitenden Chinon oder dessen Substitutionsderivaten homolog sind (§. 1872).

Hydrochinon, Chinon und Derivate.

Es wurde oben bereits erwähnt, dass das Hydrochinon in mancher Hinsicht ein eigenthümliches und von dem der isomeren Bihydroxylbenzole: Resorcin und Brenzcatechin, abweichendes Verhalten zeigt, dessen Ursache vielleicht darin zu suchen ist, dass im Hydrochinon die zwei den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Hydroxylgruppen benachbarte Orte einnehmen.

Das Hydrochinon erzeugt zunächst bei Oxydation mit Leichtigkeit Chinon, indem es geradezu zwei Atome Wasserstoff verliert. Die Constitution des Chinons und seine Beziehung zum Hydrochinon ergeben sich leicht aus folgenden Formeln:

$$\Theta_6H_4\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\end{cases} \qquad \Theta_6H_4\begin{cases}\Theta\\ \Theta\end{cases}\!\!>$$

Hydrochinon. Chinon.

1840. Das Chinon kann also als ein Benzolderivat angesehen werden, in welchem, wie in dem Hydrochinon, zwei Verwandtschaftseinheiten der Kohlenstoffgruppe an zwei Verwandtschaften gebunden sind, welche zwei verschiedenen Sauerstoffatomen angehören. Diese zwei Sauerstoffatome stehen aber, ausserhalb, durch ihre noch verwendbaren Verwandtschaftseinheiten in Verbindung, während sie beim Hydrochinon durch Wasserstoff gesättigt sind *). Die Bildung des Chinons aus Hydrochinon ist bei dieser Anschauungsweise leicht verständlich; sie zeigt zudem eine gewisse Analogie mit der Bildung einiger Bioxyde und Bisulfide, mit der Bildung der Azoderivate und namentlich mit der des §. 1814 beschriebenen, aus Triamidophenol entstehenden Azoamidophenols. Bei Einwirkung reducirender Agentien geht das Chinon durch directe Aufnahme von Wasserstoff wieder leicht in Hydrochinon über.

Die §. 1874 beschriebenen Derivate des Guajacols und des Kreosols und ausserdem ein mit dem Chinon homologer Körper, der §. 1873 beschrieben wird, das Thymoil, könnten in ähnlicher Weise gedeutet werden. Man müsste aber die Annahme machen, das eine Sauerstoffatom stehe nicht direct mit dem anderen

---

*) Vgl. auch: Gräbe, Zeitschr. f. Chemie. 1867. 89.

Sauerstoff in Verbindung, es sei vielmehr mit dem als Alkoholradical vorhandenen Kohlenstoff gebunden, und man hätte so wesentlich verschiedene Formeln, für Substanzen, die den jetzigen Angaben nach, sehr ähnliche Eigenschaften zu besitzen scheinen.

Sowohl bei unvollständiger Oxydation des Hydrochinons, als bei unvollständiger Reduction des Chinons, entsteht eine Substanz, die als eine Verbindung von Hydrochinon mit Chinon angesehen werden und die in der That auch durch directe Vereinigung beider erhalten werden kann. Die Constitution dieses Körpers, der als Chinhydron bezeichnet wird, und seine Beziehungen zum Hydrochinon und Chinon werden wohl durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$\Theta_6H_4\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\end{cases} \qquad \Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}\right> \qquad \begin{matrix}\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta\end{matrix}\right>\\ \Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta\\ \Theta H\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Hydrochinon. Chinon. Chinhydron.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigen ferner die Chlor- und die Brom-substitutionsproducte des Hydrochinons und namentlich des Chinons. Aus dem Hydrochinon sind durch directe Einwirkung von Chlor oder Brom bis jetzt keine Substitutionsproducte erhalten worden. Aus dem Chinon dagegen erhält man leicht Substitutionsderivate, und man kann diese ausserdem aus verschiedenen Körpern darstellen, welche bei geeigneten Zersetzungen normales Chinon zu liefern im Stande sind. Die substituirten Chinone gehen dann, bei Einwirkung reducirender Substanzen, durch directe Aufnahme von Wasserstoff, in substituirte Hydrochinone über. Man hat so, für das Chinon sowohl als für das Hydrochinon, Substitutionsproducte darstellen können, welche 1, 2, 3, oder 4 Atome Chlor enthalten; man kennt ausserdem für beide ein Bromderivat mit 4 Atomen Brom.

Das Tetrachlorchinon (Chloranil) zeigt nun die bemerkenswerthe Eigenschaft zwei seiner Chloratome mit Leichtigkeit gegen den Wasserrest ΘH, oder gegen den Ammoniakrest NH_2, oder auch gleichzeitig gegen beide austauschen zu können. Es erzeugt bei Einwirkung von Alkalien die Chloranilsäure, bei Behandlung mit Ammoniak, je nach den Bedingungen des Versuchs, die Chloranilamsäure oder das Chloranilamid. Die Constitution dieser drei Verbindungen ergiebt sich wohl aus folgenden Formeln:

$$\Theta_6Cl_4\left\{\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}\right> \qquad \Theta_6Cl_2\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta\\ \Theta\\ \Theta H\end{matrix}\right. \qquad \Theta_6Cl_2\left\{\begin{matrix}NH_2\\ \Theta\\ \Theta\\ \Theta H\end{matrix}\right. \qquad \Theta_6Cl_2\left\{\begin{matrix}NH_2\\ \Theta\\ \Theta\\ NH_2\end{matrix}\right.$$

Chloranil. Chloranilsäure. Chloranilamsäure. Chloranilamid.

Das Tetrabromchinon (Bromanil) zeigt genau dasselbe Verhalten,

es liefert eine Bromanilsäure, eine Bromanilamsäure und ein Bromanilamid.

Alle diese Substanzen können als Substitutionsderivate von Verbindungen angesehen werden, die bis jetzt nicht, oder wenigstens nicht mit Sicherheit bekannt sind. Man hätte:

$$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}\right> \qquad \Theta_6H_2\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta\\ \Theta\\ \Theta H\end{matrix}\right. \qquad \Theta_6H_2\left\{\begin{matrix}NH_2\\ \Theta\\ \Theta\\ \Theta H\end{matrix}\right. \qquad \Theta_6H_2\left\{\begin{matrix}NH_2\\ \Theta\\ \Theta\\ NH_2\end{matrix}\right.$$

Chinon. Chinonsäure. Chinonaminsäure. Chinonamid.

Man sieht leicht, dass die Chinonsäure (und folglich auch ihre Substitutionsderivate) zu dem noch unbekannten Tetrahydroxylbenzol: $\Theta_6H_2(\Theta H)_4$, genau in derselben Beziehung steht, wie das Chinon zu dem Bihydroxylbenzol: Hydrochinon.

Wenn auch, wie eben erwähnt, die Chinonsäure, die Chinonaminsäure und das Chinonamid bis jetzt nicht dargestellt sind, so kennt man doch wenigstens ein der letzteren Verbindung analoges Anilinderivat, das Chinonanilid; es entsteht bei Einwirkung von Chinon auf Anilin. Man hat ausserdem aus Tetrachlorchinon (Chloranil) eine entsprechende Verbindung erhalten, die als Substitutionsproduct dieses Chinonanilids anzusehen ist; das dem Chloranilamid analoge Chloranilanilid. Man hat:

$$\Theta_6H_2\left\{\begin{matrix}NH_2\\ \Theta\\ \Theta\\ NH_2\end{matrix}\right. \qquad \Theta_6H_2\left\{\begin{matrix}NH(\Theta_6H_5)\\ \Theta\\ \Theta\\ NH(\Theta_6H_5)\end{matrix}\right. \qquad \Theta_6Cl_2\left\{\begin{matrix}NH_2\\ \Theta\\ \Theta\\ NH_2\end{matrix}\right. \qquad \Theta_6Cl_2\left\{\begin{matrix}NH(\Theta_6H_5)\\ \Theta\\ \Theta\\ NH(\Theta_6H_5)\end{matrix}\right.$$

Chinonamid. Chinon-anilid. Chloranil-amid. Chloranil-anilid.

Die Ursache dieses eigenthümlichen Verhaltens des Tetrachlorchinons (Chloranils) liegt wohl in der Anhäufung von Chlor und Sauerstoff in dieser Verbindung. Man kann sich vorstellen, dass durch diese Anhäufung zwei Chloratome des doppelten Austausches fähig werden.

Die ältere Typentheorie drückte dieses Verhalten dadurch aus, dass sie das Chloranil als das Bichlorid eines Radicales ansah; sie kam so zu folgenden Formeln:

$$\Theta_6\overset{''}{Cl_2}\Theta_2 . Cl_2 \qquad \left.\begin{matrix}\Theta_6\overset{''}{Cl_2}\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\ \Theta_6\overset{''}{Cl_2}\Theta_2\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix}\Theta_6\overset{''}{H_2}\Theta_2\\ Cl_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Chloranil. Chloranilsäure. Chloranilaminsäure. Chloranilamid.

Eine weitere Ausdehnung dieser Ansicht führte dann dazu das Chinon selbst als ein Hydrür anzusehen: $\Theta_6H_2\Theta_2.H_2$; seine Beziehungen zum Hydrochinon liessen sich nicht mehr ausdrücken. Andere Chemiker betrachteten das Chinon als ein freies Radical; das Hydrochinon als das entsprechende Hydrür;

in den oben erwähnten Abkömmlingen mussten dann andere Radicale angenommen werden.

Es wird später, gelegentlich der Sulfosäuren (§. 1950.) gezeigt werden, dass dieses eigenthümliche Verhalten des Chloranils sich auch bei Bildung von Sulfosäuren wiederholt; und ferner, dass auch die vom Hydrochinon sich ableitenden Sulfosäuren ein entsprechendes Verhalten zeigen.

Die Verbindungen des Chinons und resp. des Tetrachlorchinons (Chloranils) mit Schwefelwasserstoff und mit schwefliger Säure können hier nicht ausführlicher besprochen werden, da sie noch verhältnissmässig wenig erforscht sind. (vgl. §§. 1843. 1846.).

1841. Hydrochinon*): $\Theta_6H_6\Theta_2 = \Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.$. Das Hydrochinon wurde zuerst, wenngleich in sehr unreinem Zustand von Pelletier und Caventou durch trockne Destillation der Chinasäure erhalten und als Brenzchinasäure bezeichnet. Seine eigentliche Entdeckung und nähere Untersuchung verdankt man Wöhler (1844). Es entsteht leicht bei Einwirkung reducirender Substanzen auf Chinon (§. 1845.). Es bildet sich, neben Benzoësäure, Benzol und Phenol, und, nach Zwenger und Himmelmann, stets auch neben etwas Brenzcatechin, bei trockner Destillation der Chinasäure. (Wöhler). Aus derselben Säure kann es auch durch Oxydation mit Bleisuperoxyd erhalten werden. (Hesse). Das Hydrochinon ist ferner ein Spaltungsproduct des Arbutin's (aus Arbutus oder Arctostaphylos uva ursi); es entsteht aus diesem bei Einwirkung von Emulsin (Kawalier), beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (Strecker), und bei trockner Destillation (Zwenger und Himmelmann).

$$\underset{\text{Arbutin}}{\Theta_{12}H_{16}\Theta_7} + H_2\Theta = \underset{\text{Hydrochinon}}{\Theta_6H_6\Theta_2} + \underset{\text{Glycose.}}{\Theta_6H_{12}\Theta_6}$$

Der aus Arbutin durch Emulsin dargestellte Körper ist früher als Arctuvin bezeichnet, aber von Strecker als Hydrochinon erkannt worden. Auch das Ericinon, welches Uloth durch trockne Destillation der Extracte vieler Pflanzen (namentlich aus der Familie der Ericineen) erhalten hatte, ist nichts Andres als Hydrochinon; sein Auftreten erklärt sich daraus, dass diese Pflanzen Chinasäure oder Arbutin enthalten; in der That ist von Zwenger im Kraut der Heidelbeere Chinasäure, und von Zwenger und Himmelmann in Pyrola umbellata Arbutin nachgewiesen worden.

---

*) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. XLV. 354; LI. 145; LXIX. 294. — Kawalier, ibid. LXXXIV. 356; Strecker, ibid. CVII. 228; Uloth, ibid. CXI. 222. — Hesse, ibid. bes. CX. 200; CXIV. 294, 296, 297, 301; Clemm, ibid. CX. 357; Körner. Ibid. CXXXVII. 216. und Compt. rend. LXIII. 564.

Von theoretischer Wichtigkeit sind namentlich noch die folgenden Bildungsweisen. Die als Carbohydrochinonsäure bezeichnete Modification der Bihydroxylbenzolcarbonsäure zerfällt beim Erhitzen geradeauf in Kohlensäure und Hydrochinon (Hesse). (vgl. §. 1772, 1838 u. auch 1857.) Das Monojodphenol (§. 1789.) liefert, wenn es mit Kalihydrat auf 180° erhitzt wird, viel Hydrochinon. (Körner). (vgl. §. 1772).

Darstellung. 1) Aus Chinon. Man leitet in eine wässrige Lösung von Chinon, die noch Chinon suspendirt enthalten kann, schweflige Säure bis zur Entfärbung. Man dampft bei gelinder Wärme bis zur Krystallisation ein, oder man entzieht der wässrigen Lösung das Hydrochinon durch Aether, verdunstet und krystallisirt aus Wasser um (Wöhler). 2) Man unterwirft Chinasäure der trocknen Destillation, löst das Product, zur Entfernung theerartiger Materien, in wenig warmem Wasser, entfernt die beim Erkalten auskrystallisirende Benzoesäure durch Filtration und destillirt dann, so lange mit dem Wasser noch ölige Tropfen übergehen. Man entfernt so Benzol, Phenol und etwas salicylige Säure. Der Rückstand setzt beim Erkalten nochmals Benzoesäure ab; fügt man dann Wasser zu, so scheidet sich eine braune Materie aus; das Filtrat liefert beim Verdunsten Hydrochinon (Wöhler). 3) Trägt man Bleisuperoxyd in eine wässrige Lösung von Chinasäure so entweicht schon in der Kälte Kohlensäure. Man erhitzt zum Sieden, filtrirt, engt das Filtrat durch Verdampfen ein und entzieht dem Rückstand, welcher viel chinasaures Blei enthält, das Hydrochinon durch Schütteln mit Aether (Hesse). 4) Aus Jodphenol kann, bei einiger Uebung, mit Leichtigkeit Hydrochinon erhalten werden. Wendet man reines, aus Jodanilin dargestelltes Orthojodphenol an, so verfährt man zweckmässig in folgender Weise. Man erhitzt in einer silbernen oder eisernen Schale Kalihydrat auf etwa 150°, indem man, wenn einigermassen trocknes Kalihydrat angewandt wurde, so viel Wasser zusetzt, dass die Masse bei der angegebenen Temperatur schmilzt. Man giebt dann Orthojodphenol zu, rührt um, und erhitzt bis etwa 180°. Sobald die Reaction beendet ist giesst man in Wasser, übersättigt mit Salzsäure und schüttelt mit Aether. Durch Verdunsten des Aethers und Umkrystallisiren des Rückstands aus Wasser erhält man reines Hydrochinon. Statt des aus Jodanilin dargestellten Orthojodphenols kann auch das durch Einwirkung von Jod und Kali auf Phenol entstehende Jodphenol angewandt werden. Die Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats findet dann schon bei 160° — 165° statt. Das durch Extraction mit Aether gewonnene Product enthält aber neben Hydrochinon etwas Brenzcatechin. Zur Trennung beider setzt man der wässrigen Lösung essigsaures Blei zu so lange noch ein Niederschlag entsteht. Man entfernt durch Filtration die unlösliche Bleiverbindung des Brenzcatechins, fällt aus der Lösung das Blei durch Schwefelwasserstoff und dampft zur Krystallisation ein. (Körner).

Das Hydrochinon krystallisirt aus Wasser in Form farbloser, durchsichtiger, meist säulenförmiger, rhombischer Krystalle; durch Sublimation erhält man glänzende, der Benzoësäure ähnliche Blättchen. Es schmilzt bei 177°,5 zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 163° krystallinisch erstarrt. Es ist in Wasser, namentlich in der Wärme sehr löslich; auch von Alkohol und von Aether wird es leicht gelöst. Es sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unverändert, wird aber bei raschem Erhitzen zersetzt.

1842. Umwandlungen und Zersetzungen. Das Hydrochinon zerfällt, wenn es in Dampfform durch ein glühendes Rohr geleitet wird, in Chinon und Wasserstoff (Hesse); beim Erhitzen sublimirt ein Theil unzersetzt, ein anderer zerfällt, unter Bildung von Chinon und Chinhydron. Bei Oxydation liefert es leicht Chinon. Schon der Sauerstoff der Luft führt es, unter Vermittlung von Platinschwamm oder von Kohle, in Chinon über. (Wöhler). Verdünnte Salpetersäure, salpetersaures Silber, Eisenchlorid, chromsaures Kali, etc. fällen aus einer wässrigen Lösung von Hydrochinon Chinhydron; beim Kochen geht mit den Wasserdämpfen Chinon über. Setzt man zu Hydrochinonlösung eine wässrige Lösung von essigsaurem Kupfer, so wird die Flüssigkeit direct gelb, beim Kochen entweicht Chinon und es scheidet sich Kupferoxydul aus (Wöhler). Von Bleisuperoxyd scheint das Hydrochinon in wässriger Lösung nicht oxydirt zu werden; mit concentrirter Salpetersäure liefert es wesentlich Oxalsäure. (Hesse).

Chlor wirkt anfangs oxydirend auf in Wasser gelöstes Hydrochinon; bei längerer Einwirkung findet Substitution des gebildeten Chinons statt und es wird schliesslich Chloranil gebildet. Energisch wirkende Chlorgemische, z. B. Salzsäure und chlorsaures Kali, erzeugen leicht Chloranil. Von Schwefelsäureanhydrid oder von rauchender Schwefelsäure wird das Hydrochinon in Sulfosäuren übergeführt (§. 1953.).

Ammoniak färbt die Lösung des Hydrochinons sogleich von der Oberfläche aus rothbraun, beim Verdunsten bleibt eine humusartige Materie.

1843. Verbindungen. Salzartige Verbindungen des Hydrochinons sind bis jetzt nicht bekannt, ebensowenig Aetherarten. Als eine ätherartige Verbindung des Hydrochinons mit Glycose, oder wenigstens mit einem Körper, der leicht in Glycose übergeht, ist das gleich zu beschreibende Arbutin anzusehen (§. 1844.).

Essigsaures Blei fällt eine wässrige Hydrochinonlösung nicht; erst bei Zusatz von Ammoniak entsteht ein blassgelber, voluminöser Niederschlag, der sich in ein gelbgrünes, schweres Pulver verwandelt, welches beim Trocknen braun wird und nach Chinon riecht. (Hesse). Löst man Hydrochinon in einer mässig concentrirten, erwärmten Bleizuckerlösung, so scheiden sich beim Erkalten schiefe, rhombische Prismen aus, die in heissem Wasser ohne Zersetzung löslich sind, aber an Aether schon in der Kälte Hydrochinon abgeben; sie enthalten die Elemente von: $\bar{C}_6H_6\bar{O}_2$, $\bar{C}_2H_4\bar{O}_2$, $\overset{\prime\prime}{Pb}\bar{O}$, $H_2\bar{O}$. (Wöhler). Mit Schwefelwasserstoff bildet das Hydrochinon zwei Verbindungen. Leitet man in eine kalt gesättigte Lösung Schwefelwasserstoff, so scheiden sich kleine, glänzende Krystalle aus. Erwärmt man, unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff, bis zur Lösung, so erhält man beim Erkalten farblose, durchsichtige und sehr regelmässige Rhomboeder: 3 $\bar{C}_6H_6\bar{O}_2$, H_2S. Wird eine gesättigte, etwa 40° warme Hydrochinonlösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bilden sich lange, farblose Prismen: 4 $\bar{C}_6H_6\bar{O}_2$, H_2S. Beide Verbindungen sind geruchlos und luftbe-

ständig, zerfallen aber beim Erhitzen, oder beim Kochen ihrer wässrigen oder alkoholischen Lösung in Hydrochinon und Schwefelwasserstoff. (Wöhler). Auch mit schwefliger Säure geht das Hydrochinon eine Verbindung ein. Clemm erhielt dieselbe durch anhaltendes Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von Chinon. Sie scheidet sich in Form gelber, rhomboedrischer Krystalle aus: $3\,C_6H_6O_2$, SO_2, die sich sehr leicht, namentlich beim Erwärmen, in Hydrochinon und schweflige Säure zerlegen. Aus schwefligsauren Alkalien krystallisirt das Hydrochinon meist unverändert aus; bisweilen erhält man gelbe, schweflige Säure enthaltende Krystalle, entweder Rhomboeder, die mit der von Clemm dargestellten Verbindung identisch zu sein scheinen, oder lange vierseitige Prismen. (Hesse).

1844. Arbutin*): $C_{12}H_{16}O_7 + \frac{1}{2}\,H_2O$. Dieser, von Kawalier in den Blättern der Bärentraube (Arbutus oder Arctostaphylos uva ursi) aufgefundene und später von Strecker näher untersuchte Körper zerfällt unter dem Einfluss geeigneter Reagentien in Hydrochinon und in Glycose. Er ist also ein Glucosid des Hydrochinons; d. h. er kann als eine ätherartige Verbindung des Hydrochinons mit Glycose oder wenigstens mit einem Körper, der leicht in Glycose übergeht, angesehen werden.

Darstellung. Man kocht die Blätter der Bärentraube mit Wasser aus; fällt aus dem Decoct durch neutrales essigsaures Blei Gallussäure und andre Materien, aus der Lösung dann durch Schwefelwasserstoff das Blei, und dampft das Filtrat zu Syrupdicke ein. Die bei mehrtägigem Stehen sich abscheidenden Krystalle werden durch Auspressen und nochmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Das Arbutin bildet lange, farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind und bitter schmecken. Es wird bei 100° wasserfrei, und schmilzt bei höherer Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten amorph erstarrt. Die Lösung wird selbst von basisch-essigsaurem Blei nicht gefällt.

In wässriger Lösung zerfällt das Arbutin bei Einwirkung von Emulsin (Kawalier), und auch bei Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure (Strecker), in Glycose und einen Körper der von Kawalier als Arctuvin bezeichnet, von Strecker aber als Hydrochinon erkannt wurde:

$$\underset{\text{Arbutin.}}{C_{12}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Hydrochinon.}}{C_6H_6O_2} + \underset{\text{Glycose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Es ist dadurch verständlich, dass das Arbutin beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure Chinon liefert, und dass es bei Einwirkung von Chlor oder Brom auf die wässrige Lösung Substitutionsproducte des Chinons erzeugt.

---

*) Kawalier, Ann. Chem. Pharm. LXXXII. 241, LXXXIV. 356; Strecker, ibid. CVII. 228; CXVIII. 292.

Von concentrirter Salpetersäure wird das Arbutin in ein Nitrosubstitutionsproduct umgewandelt, in:

Binitroarbutin: $\Theta_{12}H_{14}(N\Theta_2)_2\Theta_7 + 2 H_2\Theta$. Man erhält diesen Körper indem man Arbutin in concentrirter Salpetersäure auflöst und die gelbe Lösung mit dem mehrfachen Volum Alkohol vermischt. Beim Stehen und Verdunsten erhält man hellgelbe, dünne Nadeln von Nitroarbutin, die in Wasser leicht, in Alkohol weniger, in Aether nicht löslich sind, beim Erhitzen schmelzen und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarren. Die Krystalle werden bei 100° wasserfrei.

Wird das Binitroarbutin mit sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht, so zerfällt es in Binitrohydrochinon und Glycose.

$$\underset{\text{Binitroarbutin.}}{\Theta_{12}H_{14}(N\Theta_2)_2\Theta_7} + H_2\Theta = \underset{\text{Binitrohydrochinon.}}{\Theta_6H_4(N\Theta_2)_2\Theta_2} + \underset{\text{Glycose.}}{\Theta_6H_{12}\Theta_6}$$

1845. Chinon: $\Theta_6H_4\Theta_2$ *). Das Chinon wurde 1838 von Woskresensky entdeckt und als Chinoyl bezeichnet; er erhielt es indem er Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure destillirte. Es wurde zuerst von Wöhler ausführlich untersucht.

Das Chinon entsteht durch Oxydation des Hydrochinons, und es bildet sich desshalb auch bei Oxydation der Körper, die bei anderen Zersetzungen Hydrochinon zu erzeugen im Stande sind. So erklärt sich seine Entstehung aus Chinasäure und ausserdem Streckers Beobachtung, dass auch das Arbutin bei Destillation mit Schwefelsäure und Braunstein Chinon liefert.

Stenhouse erhielt das Chinon auch aus Kaffeegerbsäure und aus dem Extract der Kaffeebohnen, der Kaffeeblätter und der Stechpalme (Ilex aquifolium). Gelbe Destillate, die mit Ammoniak dieselbe Reaction zeigten wie eine wässrige Lösung von Chinon, erhielt er ausserdem aus den Extracten des Paraguaythees (Ilex paraguaiensis), der Blätter und Zweige von Ligustrum vulgare, von Epheu (Hedera helix), von Quercus ilex, Q. robur, Ulmus campestris, Fraxinus excelsior und Cyclopia latifolia.

Von besonderem theoretischem Interesse ist noch die früher schon erwähnte Beobachtung Hofmanns, dass nämlich aus Benzidin und aus Phenylendiamin (§. 1703) bei Oxydation durch Braunstein und Schwefelsäure beträchtliche Mengen von Chinon gebildet werden. (vgl. §. 1836). Und ebenso die in neuester Zeit von Körner gemachte Beobachtung, dass das aus Orthonitrophenol dargestellte Orthoamidophenol (§. 1809.)

*) vgl. bes. Woskresensky, Ann. Chem. Pharm. XXVII. 268; Journ. f. pr. Chem. XVIII. 419; XXXIV. 251; Wöhler, Ann. Chem. Pharm. XLV. 354; LI. 145; LXV. 349; Strecker, Ann. Chem. Pharm. CVII. 233; Stenhouse, ibid. LXXXIX. 244; Hofmann, Jahresb. 1863. 415 und 422; Hesse, Ann. Chem. Pharm. CXIV. 299.

bei Oxydation leicht Chinon erzeugt. Diese letztere Reaction gestattet, wie Körner gefunden hat, die directe Darstellung zahlreicher Substitutionsderivate des Chinons. Auch aus Anilin werden bei Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure geringe Mengen von Chinon gebildet. (Hofmann).

Darstellung. Man erhitzt 1 Th. Chinasäure mit 4 Th. Braunstein und 1 Th. Schwefelsäure, die mit dem halben Gewicht Wasser verdünnt ist, in einem geräumigen Kolben, der mit einer langen und weiten Glasröhre und einer gutgekühlten Vorlage in Verbindung steht. Sobald die Reaction beginnt entfernt man das Feuer. Das Chinon destillirt unter starker Erhitzung und lebhaftem Schäumen mit den Wasserdämpfen über. Statt reiner Chinasäure kann auch chinasaurer Kalk und selbst roher chinasaurer Kalk verwendet werden (Woskresensky, Wöhler). Die Ausbeute ist stets gering. Zur völligen Reinigung wird zweckmässig nochmals mit Wasser destillirt. Sublimation ist ungeeignet, weil stets etwas Chinhydron gebildet wird.

Eigenschaften. Das Chinon wird durch Sublimation in schön goldgelben, glänzenden, durchsichtigen Nadeln erhalten; aus Wasser bildet es dunklere und weniger durchsichtige Prismen; aus Jodäthyl erhielt Hesse schöne Blätter. Es schmilzt bei 115°,7 zu einer Flüssigkeit die bei 115°,2 krystallinisch erstarrt. (Hesse); in Wasser schmilzt es schon unter 100°. Es sublimirt, und zwar langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur; mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Seine Dämpfe riechen eigenthümlich erstickend, dem Jod ähnlich. Das Chinon löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser, in Alkohol und in Aether; seine Lösungen sind goldgelb, sie färben die Haut intensiv braun. Nach Wöhler's und Frerich's Versuchen wirken 0,5 gr. nicht giftig; es gelang nicht das Chinon oder seine Umwandlungsproducte im Harn wieder aufzufinden.

1846. Umwandlungen und Zersetzungen. Das Chinon färbt sich, besonders durch Einwirkung des Lichtes allmälig braun; auch seine wässrige Lösung wird stets dunkler braun und setzt zuletzt ein schwarzbraunes Pulver ab (Wöhler). Versetzt man die wässrige Lösung mit Ammoniak oder Kali, so absorbirt sie den Sauerstoff der Luft, wird tief braun und scheidet eine schwarzbraune Materie aus (Laurent). Von Salpetersäure wird das Chinon rasch zerstört, es entsteht Pikrinsäure, viel Oxalsäure und etwas Blausäure. Ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure soll, nach vorläufigen Angaben von Schoonbroodt, ein Nitrosubstitutionsproduct erzeugen, welches durch Reduction ein basisches Amidoderivat liefert.

Von reducirenden Substanzen wird des Chinon leicht in Chinhydron und schliesslich in Hydrochinon übergeführt. Schweflige Säure wirkt auf trocknes Chinon nicht ein, bei Anwesenheit von Wasser erzeugt sie anfangs Chinhydron, später, besonders beim Erwärmen, Hydrochinon. In derselben Weise wirken Zinnchlorür, schwefelsaures Eisenoxydul, Zink

und Schwefelsäure und der Wasserstoffpol des galvanischen Stroms. Ueberschüssige Jodwasserstoffsäure oder Tellurwasserstoffsäure erzeugen Hydrochinon, unter Abscheidung von Jod oder Tellur; Schwefelwasserstoff ist trocken ohne Wirkung, in einer wässrigen Lösung von Chinon erzeugt er die gleich zu besprechenden Sulfhydrochinone.

Verdünnte Salzsäure löst das Chinon ohne Veränderung; concentrirte färbt es sogleich grünschwarz, und löst es zuletzt zu einer farblosen Flüssigkeit, welche Monochlorhydrochinon enthält.

Das zuerst entstehende Zwischenproduct ist wohl Monochlorchinhydron oder vielleicht ein Gemenge von Chinhydron mit Bichlorchinhydron. Man hat:

$$2\,\Theta_6H_4\Theta_2 + HCl = \Theta_{12}H_9\,Cl\Theta_4$$

oder

$$4\,\Theta_6H_4\Theta_2 + 2HCl = \Theta_{12}H_{10}\Theta_4 + \Theta_{12}H_8Cl_2\Theta_4$$

Das Endproduct entsteht nach der Gleichung:

$$\Theta_6H_4\Theta_2 + HCl = \Theta_6H_5Cl\Theta_2.$$

Chlor wirkt auf Chinon schon in der Kälte ein; es bilden sich Substitutionsproducte, und zwar besonders leicht Trichlorchinon (Woskresensky). Energisch wirkende Chlorgemische, z. B. Königswasser, und namentlich ein Gemenge von Salzsäure und chlorsaurem Kali, erzeugen leicht Tetrachlorchinon.

Von Schwefelsäureanhydrid oder von concentrirter Schwefelsäure wird das Chinon verkohlt. Mit trocknem Ammoniak liefert es das gleich noch näher zu besprechende Chinonamid; mit Kalihydrat soll es, unter Wasserstoffentwicklung, Chinonsäure erzeugen (Schoonbroodt). Mit festem Kalihydrat oder mit Aetzkalk färbt es sich blau. (Hesse). Von Jodäthyl wird das Chinon bei der Siedetemperatur unverändert gelöst, bei etwa 118° entstehen weisse, nicht näher untersuchte Krystalle (Hesse). Mit Anilin (Amidobenzol) erzeugt es, neben Hydrochinon, das Chinonanilid. (Hofmann).

Die wässrige Lösung des Chinons wird von neutralen Salzlösungen nicht gefällt; mit Bleiessig entsteht ein gelber, gelatinöser Niederschlag.

Sulfhydrochinone*). Die Zusammensetzung der bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chinon entstehenden Producte ist nicht mit Sicherheit festgestellt. Leitet man in eine wässrige Lösung von Chinon nur wenig Schwefelwasserstoff, so wird die Flüssigkeit roth und es scheidet sich bald ein brauner, flockiger Niederschlag ab, der mit Ausnahme von etwas gleichzeitig gebildetem Chinhydron in Alkohol mit gelber Farbe löslich ist. Wöhler bezeichnet diese Substanz als braunes Sulfhydrochinon und giebt die Formel: $\Theta_6H_5\Theta_2S$. Setzt man das Einleiten von Schwefelwasserstoff länger fort, oder leitet man Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Chinon oder von braunem Sulfhydrochinon, so scheidet sich Schwefel aus, die abfiltrirte alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine gelbe krystallinische Masse. Der so dargestellte Kör-

*) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. LI. 157; LXIX. 294.

per entspricht der Formel: $\Theta_6H_6\Theta_2S^1/_2$; Wöhler nennt ihn gelbes Sulfhydrochinon. Die gelbe Verbindung geht durch Chinon in die braune über, unter gleichzeitiger Bildung von Chinon und Chinhydron.

Das braune Sulfhydrochinon ist vielleicht eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit unverändertem Chinon: $\Theta_6H_4\Theta_2$, H_2S; das gelbe Sulfhydrochinon kann als eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Chinhydron angesehen werden: $\Theta_{12}H_{10}\Theta_4$, H_2S.

Chinonamid. Trocknes Ammoniak verwandelt das Chinon, nach Woskresensky unter Auftreten von Wasser, in eine smaragdgrüne, krystallinische Masse, deren wässrige Lösuug rasch schwarz wird. Die Formel dieser Verbindung, die als Chinonamid bezeichnet wird, kann wegen fehlender Stickstoffbestimmung nicht festgestellt werden*). Wäre die Einwirkung des Ammoniaks ähnlich wie die des Anilins, so sollte, ohne Wasserbildung, neben dem dem Chinonanilid entsprechenden Chinonamid: $\Theta_6H_4(NH_2)_2\Theta_2$ noch Hydrochinon oder Chinhydron gebildet werden. Woskresensky's Analysen entsprechen annähernd einem Gemenge von Chinonamid mit 2 Mol. Chinhydron; oder auch der Formel: 3 $\Theta_6H_4\Theta_2$, NH_3.

Chinonsäure. Woskresensky bezeichnete mit diesem Namen eine schlecht charakterisirte Substanz, die sich als schwarzbraunes Pulver abscheidet, wenn man Chinon mit schwacher Kalilauge erwärmt und die Lösung an der Luft stehen lässt. Nach kurzen Angaben von Schoonbroodt**) erzeugt das Chinon beim Erhitzen mit Aetzkali, unter Wasserstoffentwicklung, eine Chinonsäure von der Formel: $\Theta_6H_4\Theta_4 = \Theta_6H_2(H\Theta)_2\Theta_2$. Genauere Angaben liegen nicht vor.

Chinonanilid: $\Theta_{18}H_{14}N_2\Theta_2 = \Theta_6H_2(\Theta_6H_5 . NH)_2\Theta_2$. Eine Lösung von Chinon in Anilin erstarrt bald zu einer krystallinischen Masse, die sich weder in Wasser, noch in Alkohol oder Aether löst. Lässt man aber, in grossen Mengen siedenden Alkohols, Chinon auf Anilin einwirken, so setzt die braune Lösung beim Erkalten rothbraune, fast metallglänzende Schuppen von Chinonanilid ab. Die Mutterlauge enthält Hydrochinon. (Hofmann)***).

1847. Chinhydron, grünes Hydrochinon†): $\Theta_{12}H_{10}\Theta_4 = \Theta_6H_4\Theta_2 . \Theta_6H_6\Theta_2$ Dieser schöne Körper kann als eine Verbindung von Hydrochinon mit Chinon angesehen werden. Er bildet sich in der That durch directe Vereinigung beider, und er wird daher stets erhalten, wenn man Hydrochinon unvollständig oxydirt, oder Chinon unvollständig reducirt.

Das schönste Chinhydron erhält man, wenn man einer concentrirten Lösung von Chinon genau die zu halber Reduction nöthige Menge wässriger schwefliger Säure zufügt; oder indem man eine wässrige Chinonlösung in zwei Hälften theilt, die eine durch Einleiten von schwefliger Säure gerade in Hydrochinon um-

*) Woskresensky, Journ. f. pr. Chem. XXXIV. 215. In Betreff der Formel vgl. Gerhardt, Traité. III. 145; Strecker, Handwörterb. II. 2. 1040; Hesse, Ann. Chem. Pharm. CXIV. 331.

**) Jahresb. 1861. 386. — Bull. Soc. Chim. 1861. 107.

***) Jahresb. 1863. 415.

†) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. XLV. 354; LI. 152.

wandelt und dann die andre zufügt. Aus Hydrochinon erhält man es am schönsten durch Zusatz von Eisenchlorid zur wässrigen Lösung. Zur Darstellung des Chinhydrons können selbst verhältnissmässig verdünnte Lösungen angewandt werden und man kann z. B die bei Darstellung des Chinons überdestillirende wässrige Flüssigkeit auf Chinhydron verarbeiten.

Das Chinhydron bildet lange, platte Nadeln von prachtvoll grüner Farbe und schönem Metallglanz, die bei starker Vergrösserung das Licht mit rothbrauner Farbe durchlassen. Es schmilzt schon bei gelinder Hitze zu einer farblosen Flüssigkeit; es sublimirt theilweise in grünen Blättchen, während ein anderer Theil zersetzt wird und Chinon entwickelt. Es löst sich in heissem Wasser mit braunrother Farbe und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Von Alkohol und von Aether wird es mit gelber Farbe gelöst.

Beim Kochen mit Wasser wird es zersetzt; es destillirt mit den Wasserdämpfen Chinon über, während Hydrochinon neben einer braunen, theerartigen Materie zurückbleibt. Von reducirenden Substanzen wird es in Hydrochinon, von oxydirenden in Chinon umgewandelt.

Von wässrigem Ammoniak wird das Chinhydron mit tiefgrüner Farbe gelöst; die Lösung wird bald rothbraun und hinterlässt beim Abdampfen eine braune, amorphe Materie. Essigsaures Blei erzeugt mit wässrigem Chinhydron keine Fällung; auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein grüngelber Niederschlag, der bald schmutzig grau wird.

Substitutionsproducte des Hydrochinons und des Chinons.

Chlor- und Bromsubstitutionsproducte. Im Hydrochinon sowohl als im Chinon können die vier an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome succesive durch Chlor oder Brom ersetzt werden. Die Chlorsubstitutionsproducte namentlich sind oft Gegenstand der Untersuchung gewesen, und man kennt für das Hydrochinon sowohl als für das Chinon alle der Theorie nach möglichen Substitutionsproducte; einzelne derselben sind indessen bis jetzt offenbar nicht in völlig reinem Zustand erhalten worden. 1848.

Die Chlorderivate des Hydrochinons sind noch nicht aus dem Hydrochinon selbst erhalten worden, sie sind sämmtlich durch Reduction der entsprechenden Chinonsubstitutionsproducte dargestellt; das Monochlorhydrochinon ausserdem durch Einwirkung von Salzsäure auf Chinon.

Die Chlorsubstitutionsproducte des Chinons, und besonders die an Chlor reicheren Abkömmlinge, können durch verschiedene Reactionen und namentlich aus sehr verschiedenen Materialien erhalten werden. Sie entstehen zunächst durch Einwirkung von Chlor oder von Chlorgemischen auf Chinon; sie bilden sich ferner, wenn Chinasäure mit einem aus Chlornatrium, Braunstein und Schwefelsäure bestehenden Chlorgemisch behandelt wird; man erhält sie ausserdem durch Einwirkung von

Chlor auf eine wässrige Lösung von Arbutin. Das Tetrachlorchinon (Chloranil), und, wie es scheint, auch an Chlor ärmere Substitutionsproducte, bilden sich endlich bei Einwirkung von Chlor und besonders bei Einwirkung des aus Salzsäure und chlorsaurem Kali bestehenden, oxydirenden Chlorgemisches auf sehr viele Körper der aromatischen Gruppe; namentlich aus Phenol und aus Anilin, aus Substitutionsderivaten beider, und aus Körpern, die bei geeigneten Zersetzungen Anilin oder Phenol zu liefern im Stande sind. Dass das aus Phenol entstehende Product, welches man seither für reines Tetrachlorchinon (Chloranil) hielt, neben diesem auch Trichlorchinon enthält, ist von Gräbe vor Kurzem beobachtet worden.

Die Chlorsubstitutionsproducte des Hydrochinons und des Chinons sind in physikalischen und chemischen Eigenschaften dem Hydrochinon und dem Chinon sehr ähnlich; um so ähnlicher, je weniger Chlor sie enthalten. Die gechlorten Chinone gehen bei Einwirkung von reducirenden Substanzen, namentlich von schwefliger Säure, in gechlorte Hydrochinone über. Diese können durch Oxydation in gechlorte Chinone umgewandelt werden. Bei gemässigter Oxydation werden, genau wie bei dem Hydrochinon selbst, Zwischenproducte erhalten, die als Substitutionsproducte des Chinhydrons anzusehen sind. Dieselben substituirten Chinhydrone können auch durch directe Vereinigung eines gechlorten Hydrochinons mit einem gechlorten Chinon gebildet werden.

Dass das Tetrachlorchinon (Chloranil) zwei Chloratome gegen den Wasserrest: ΘH, oder den Ammoniakrest: NH_2 auszutauschen vermag, wurde oben schon erwähnt (§. 1840): die so entstehenden Producte: Chloranilsäure, Chloranilaminsäure und Chloranilamid, sind weiter unten beschrieben (§. 1854). Nach Gräbe's Beobachtungen ist auch das Trichlorchinon fähig Chloranilsäure zu erzeugen. Die bei Einwirkung von schwefligsauren Salzen auf Tetrachlorchinon entstehenden Sulfosäuren, von welchen §. 1840 schon die Rede war, sind §. 1955 beschrieben.

Bromsubstitutionsproducte des Hydrochinons und des Chinons sind weit weniger untersucht als die entsprechenden Chlorverbindungen. Strecker giebt an, dass bei Einwirkung von Brom auf in Wasser gelöstes Arbutin gebromte Chinone gebildet werden. Das dem Tetrachlorchinon entsprechende Tetrabromchinon erhielt Stenhouse, neben Brompikrin, bei Behandlung von Trinitrophenol (Pikrinsäure) mit Brom; er führte es durch Reduction in Tetrabromhydrochinon über, und er zeigte, dass es dem Tetrachlorchinon auch insofern ähnlich ist, als es Bromanilsäure, Bromanilaminsäure und Bromanilamid zu erzeugen vermag (§. 1855). Dass das Tetrabromchinon, und vielleicht an Brom ärmere Chinonderivate, auch durch die umgekehrte Reaction gebildet werden können, nämlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Bromderivate des Phenols, ist von Körner beobachtet worden.

Chlorsubstitutionsproducte.

Gechlorte Hydrochinone. Monochlorhydrochinon*): $\Theta_6H_5Cl\Theta_2$. Wöhler erhielt diese Verbindung durch Einwirkung von wässriger Salzsäure auf Chinon; Städeler durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von Monochlorchinon. 1849.

Bringt man Chinon in concentrirte wässrige Salzsäure, so färbt es sich anfangs grünlich schwarz, löst sich dann zu einer röthlich braunen Flüssigkeit, die allmälig farblos wird und beim Verdunsten farblose Krystalle von Monochlorhydrochinon absetzt. Dabei entsteht wohl zuerst eine Verbindung von der Formel: $\Theta_6H_4\begin{cases}\Theta Cl\\ \Theta H\end{cases}$, durch deren Vermittlung dann ein wahres Substitutionsproduct erzeugt wird.

Städeler's Monochlorhydrochinon war durch Reduction eines Monochlorchinons erhalten, welches höher gechlorte Producte enthielt, und folglich unrein.

Das Monochlorhydrochinon bildet, nach Wöhler, farblose, strahlig vereinigte Prismen, die in glänzenden Blättchen sublimiren, leicht schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; die wässrige Lösung reducirt Silbersalze und giebt mit Eisenchlorid grünlich-braune Prismen von Bichlorchinhydron.

Bichlorhydrochinon: $\Theta_6H_4Cl_2\Theta_2$, wurde von Städeler**) durch Erwärmen von Bichlorchinon mit einer concentrirten wässrigen Lösung von schwefliger Säure erhalten. Beim Erkalten scheidet es sich in sternförmig gruppirten Nadeln, oder, aus verdünnteren Flüssigkeiten, in kurzen dicken Nadeln aus. Es ist in heissem Wasser, in Alkohol, Aether und in erwärmter Essigsäure leicht löslich. Die farblosen Krystalle schmelzen bei 164° zu einer röthlich-braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder farblos wird. Es sublimirt schon bei etwa 120° in feinen Nadeln. Mit Salpetersäure, salpetersaurem Silberoxyd oder Eisenchlorid erzeugt es Bichlorchinon oder Tetrachlorchinhydron.

Trichlorhydrochinon***): $\Theta_6H_3Cl_3\Theta_2$. Es wurde zuerst von Städeler, und in neuester Zeit wieder von Gräbe dargestellt.

Städeler erhitzte Trichlorchinon mit wässriger schwefliger Säure und concentrirte die farblose Lösung durch Eindampfen. Dabei scheidet sich der grösste Theil des Trichlorhydrochinons als schweres, beim Erkalten erstarrendes Oel aus; ein kleiner Theil bildet farblose Blätter oder Prismen. Gräbe reducirte rohes Chloranil, also ein Gemenge von Tetrachlorchinon mit Trichlorchinon, durch

*) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. LI. 155. Städeler, ibid. LXIX. 307.
**) Ann. Chem. Pharm. LXIX. 312.
***) Städeler, ibid. LXIX. 321. Gräbe, Privatmittheilung.

schweflige Säure und kochte mit Wasser aus. Die heiss filtrirte Lösung setzt bei längerem Stehen schöne, grosse Säulen von Trichlorhydrochinon ab.

Das Trichlorhydrochinon bildet farblose, prismatische Krystalle; es schmilzt bei 134° (Gräbe; etwas über 130° Städeler), und sublimirt in glänzenden Plättchen. Von siedendem Wasser wird es leicht gelöst, indem es zuerst zu einem schweren Oel schmilzt (Städeler, Gräbe); in Alkohol und in Aether ist es leicht löslich. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es erst bei langem Stehen wieder aus; eine heiss gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten Nichts aus; sie kann sogar längere Zeit mit einem Glasstab heftig umgerührt werden, ohne dass Krystallisation erfolgt; plötzlich erstarrt dann die ganze Flüssigkeit zu einem Brei feiner, weisser Säulen (Gräbe). Durch Oxydationsmittel geht das Trichlorhydrochinon leicht in Trichlorchinon über.

Tetrachlorhydrochinon *), Chlorhydranil: $\Theta_6H_2Cl_4\Theta_2$ entsteht leicht beim Kochen von Tetrachlorchinon mit schwefliger Säure. Es ist selbst in siedendem Wasser unlöslich, aber es löst sich in kochender, concentrirter Essigsäure, in Alkohol und in Aether. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen; bei etwa 160° bräunt es sich, bei 215°—220° ist es dunkelbraun und fängt an zu sublimiren, bei stärkerer Hitze schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Von oxydirenden Substanzen wird es leicht in Tetrachlorchinon umgewandelt. In verdünnter Kalilauge löst es sich unverändert und ist durch Säuren wieder fällbar; löst man dagegen unter Erwärmen in starker Kalilauge, so scheidet sich beim Erkalten ein wenig gefärbtes, krystallinisches Kalisalz aus, welches bis jetzt nicht näher untersucht ist.

Wendet man zur Darstellung des Tetrachlorhydrochinons ein Tetrachlorchinon an, welches Trichlorchinon enthält, so kann das aus diesem entstehende Trichlorhydrochinon durch wiederholtes Auskochen mit Wasser entfernt werden (Gräbe). Zur völligen Reinigung krystallisirt Städeler zunächst aus siedender, concentrirter Essigsäure und dann aus einem Gemisch von Aether und wasserhaltigem Alkohol.

Gechlorte Chinone.

1850. Die Bildungsweisen der Chlorsubstitutionsproducte des Chinons sind oben schon im Allgemeinen besprochen worden (§. 1848). Woskresensky **) erhielt schon 1839 bei Einwirkung von Chlor auf Chinon einen Körper, den er als Chlorchinoyl beschrieb und durch die Formel des Trichlorchinons darstellte. Seine Angaben und die später über die gechlorten Chinone gemachten Erfahrungen lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass die von ihm untersuchte Substanz kein reines Trichlorchinon, son-

*) Ann. Chem. Pharm. LXIX. 327.

**) Journ. f. pr. Chemie XVIII. 419. Ann. Chem. Pharm. LXIX. 301.

dern vielmehr ein Gemenge verschiedener Chlorsubstitutionsproducte war. Städeler *) stellte dann durch Behandlung von Chinasäure mit einem Chlorgemisch gechlorte Chinone dar. Auch er erhielt ein Gemenge aller Chlorderivate des Chinons, die er dann durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel zu trennen suchte. Nach seinen Angaben kann angenommen werden, dass er das Bichlorchinon, das Trichlorchinon und auch das Tetrachlorchinon rein abzuscheiden im Stande war; das Monochlorchinon dagegen konnte nicht rein erhalten, und namentlich nicht von Trichlorchinon getrennt werden. Strecker **) beobachtete die Bildung gechlorter Chinone bei Einwirkung von Chlor auf in Wasser gelöstes Arbutin; auch er erhielt ein Gemisch verschiedener Substitutionsproducte, deren Trennung er nicht versuchte. Dass aus Phenol und aus Anilin, aus Substitutionsproducten beider, und aus zahlreichen Körpern, welche bei geeigneten Zersetzungen eine dieser Substanzen zu liefern im Stande sind, durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali gechlorte Chinone erhalten werden können, wurde oben bereits erwähnt. Wahrscheinlich entstehen auch durch diese Reactionen stets Gemische verschiedener Substitutionsproducte. Wird die Behandlung lange genug fortgesetzt, so wird jedenfalls überwiegend, wenn nicht ausschliesslich Tetrachlorchinon gebildet. Das Tetrachlorchinon wird auf diesem Wege leicht wenigstens annähernd rein erhalten, und ist öfter Gegenstand der Untersuchung gewesen. Das aus Phenol entstehende Trichlorchinon ist vor Kurzem von Gräbe rein erhalten worden.

Da die erwähnten Umwandlungen, welche die Chinasäure oder das Phenol bei Einwirkung von Chlorgemischen erleiden, wohl die einzigen Wege zur Darstellung gechlorter Chinone abgeben, und da beide Reactionen stets Gemische verschiedener Substitutionsproducte des Chinons liefern, so sollen zunächst die auf sie begründeten Methoden zur Darstellung gechlorter Chinone etwas ausführlicher besprochen werden.

Darstellung gechlorter Chinone. 1) Aus Chinasäure. Man erhitzt in einem Destillirapparat ein chinasaures Salz (1 Th., und zwar nicht über 20 — 25 gr. — Städeler verwandte chinasaures Kupferoxyd) mit 4 Th. eines Gemisches von Braunstein und Kochsalz (3 Th. Kochsalz auf 2 Th. Braunstein) und 4 Th. Schwefelsäure, die mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt ist. Das lange und weite Kühlrohr wird nur mässig abgekühlt, so dass ein grosser Theil der gechlorten Chinone flüssig bleibt und sich wesentlich Tetrachlorchinon im Kühlrohr absetzt. Das mit den Wasserdämpfen in die Vorlage übergehende, gelbe Oel erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Man behandelt wiederholt mit kleinen Mengen kalten, 85 p. c. Alkohols, so lange die Lösung noch durch Wasser gefällt wird. Das Monochlorchinon und das Trichlorchinon gehen in Lösung; das Bichlorchinon und das Tetrachlorchinon bleiben ungelöst.

*) Ann. Chem. Pharm. LXIX. 294.

**) Ann. Chem. Pharm. CVII. 233. CXVIII. 295.

Die Lösung wird dann mit dem drei- bis vierfachen Volum Wasser versetzt, wodurch sich ein Gemenge von Mono- und Tri-chlorchinon abscheidet. Man löst in auf 60° erwärmtem, mässig starkem Alkohol und lässt langsam erkalten. Dabei setzt sich zunächst das Trichlorchinon in grossen, gelben Blättern, später das Monochlorchinon in zarten, gelben Prismen ab. Sobald sich diese zu bilden anfangen wird rasch abfiltrirt. Die Lösung wird nochmals mit Wasser gefällt, und die ausgeschiedenen Chlorchinone nochmals in derselben Weise aus warmem Weingeist krystallisirt. Die Krystalle werden ausgewaschen und mehrmals aus warmem Weingeist umkrystallisirt. Man erhält so reines Trichlorchinon.

Das Monochlorchinon bleibt bei der eben angegebenen Behandlung in Lösung, oder es krystallisirt wenigstens später als die Hauptmenge des Trichlorchinons, und zwar in Nadeln. Wird die Lösung mit Wasser gefällt und der Niederschlag wieder in warmem Weingeist gelöst, so scheidet sich zunächst wieder blättriges Trichlorchinon aus, aber selbst bei häufigem Wiederholen dieses Verfahrens konnte das Monochlorchinon nicht rein erhalten werden. Auch durch fractionirte Destillation mit Wasserdampf konnte keine völlige Trennung erreicht werden. Ebensowenig durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser. Obgleich nämlich das Monochlorchinon in heissem Wasser ziemlich löslich ist, während das Trichlorchinon wenig gelöst wird, so gelingt die Trennung doch nicht, weil das Trichlorchinon in einer Lösung von Monochlorchinon weit löslicher ist als in reinem Wasser.

Das Bichlorchinon bleibt, wie oben erwähnt, gemischt mit Tetrachlorchinon, bei der ersten Behandlung des Rohproductes mit Alkohol ungelöst zurück. Man entfernt zunächst etwas beigemischtes Trichlorchinon durch Waschen mit warmem Weingeist, und löst dann in heissem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich das Bichlorchinon in kleinen, citronengelben, glänzenden Krystallen ab; das Tetrachlorchinon dagegen in zarten, gelben Blättchen, welche leicht von dem weit schwereren Bichlorchinon abgeschlämmt werden können. Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether erhält man das Bichlorchinon rein. (Städeler.)

Das Tetrachlorchinon wird leichter auf anderem Weg erhalten als aus Chinasäure.

2) Aus Phenol kann leicht Tetrachlorchinon und auch Trichlorchinon erhalten werden, und zur Darstellung beider ist das Phenol, und zwar annähernd reines Phenol, jetzt entschieden das beste Material. Hofmann*) empfahl Phenol in einer Schale mit starker Salzsäure zu übergiessen und allmälig kleine Mengen von chlorsaurem Kali einzutragen. Es findet jedesmal eine heftige Einwirkung statt, bisweilen treten sogar Explosionen ein. Es entsteht zunächst eine rothbraune, harzige Masse, die sich zuletzt, namentlich wenn man die Einwirkung durch Wärme unterstützt, in gelbe Krystallblättchen umwandelt. Nach Gräbe**) verfährt man zweckmässiger in folgender Weise. Man bringt gewöhnliche Salzsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, in eine Schale und trägt allmälig ein Gemenge von Phenol (1 Th.) und chlorsaurem Kali (4 Th.) ein, indem man die Reaction durch gelindes Erwärmen unterstützt. Das Phenol verwandelt sich direct in eine rothgelbe Krystallmasse, und alle Explosionen werden

*) Ann. Chem. Pharm. LII. 57.

**) Privatmittheilung.

vermieden. Zur Reinigung des so erhaltenen Productes, welches man seither als wesentlich aus Tetrachlorchinon (Chloranil) bestehend ansah, empfahl man wiederholtes Auswaschen mit Alkohol oder auch Auskochen mit schwachem Weingeist; das meiste Tetrachlorchinon bleibt so ungelöst. Oder man krystallisirte auch aus siedendem Alkohol um, wozu übrigens beträchtliche Mengen von Flüssigkeit nöthig sind. Nach Gräbe's Erfahrungen kann so das etwa vorhandene Trichlorchinon nur unvollständig von dem Tetrachlorchinon entfernt werden. Man kommt besser zum Ziel, wenn man zunächst das Gemenge beider durch schweflige Säure in die entsprechenden Hydrochinone überführt, diese trennt, und dann durch Oxydation wieder in die entsprechenden Chlorderivate des Chinons umwandelt.

Die Trennung des Trichlorhydrochinons von dem Tetrachlorhydrochinon wurde gelegentlich dieser schon besprochen. Man kocht das Gemenge beider wiederholt mit Wasser; das Tetrachlorhydrochinon bleibt ungelöst, das Trichlorhydrochinon geht in Lösung und scheidet sich nach längerem Stehen in Krystallen ab. Die Umwandlung der gechlorten Hydrochinone in die entsprechenden Chlorderivate des Chinons kann durch Salpetersäure oder auch durch Eisenchlorid ausgeführt werden; sie erfolgt so leicht, dass aus einer wässrigen Lösung von Trichlorhydrochinon durch Eintropfen von rauchender Salpetersäure oder durch Erhitzen mit Eisenchlorid Trichlorchinon erhalten werden kann, welches in Wasser kaum löslich ist (Gräbe).

3) Aus Anilin kann in derselben Weise wie aus Phenol Chloranil erhalten werden (Hofmann) *).

4) Salicin erzeugt leicht Chloranil, wenn man in Wasser löst, chlorsaures Kali zufügt, erwärmt und allmälig Salzsäure eingiesst; nicht wenn man erst Salzsäure zugiebt und dann chlorsaures Kali einträgt, weil so zunächst Saliretin entsteht, welches nur schwer weiter angegriffen wird (Hofmann) **).

Monochlorchinon: $\Theta_6H_3Cl\Theta_2$. Das einfach gechlorte Chinon 1851. ist bis jetzt nur aus Chinasäure dargestellt, aber, wie oben schon erwähnt, nicht rein erhalten worden.

Folgende Eigenschaften können, nach Städeler, als genau ausgemittelt betrachtet werden. Es bildet zarte, bisweilen ziemlich lange, gelbe Nadeln, die schon bei der Siedhitze des Wassers schmelzen. Es färbt die Haut intensiv purpurroth, löst sich in siedendem Wasser und selbst in der Kälte in Alkohol und in Aether. Von schwefliger Säure wird es leicht reducirt. Kalte concentrirte Schwefelsäure bildet eine röthlichgelbe Lösung, die bald zu einem Brei weisser Nadeln erstarrt.

Bichlorchinon: $\Theta_6H_2Cl_2\Theta_2$ wurde von Städeler aus Chinasäure nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellt. Es bildet, namentlich wenn es aus einem Gemenge von Alkohol und Aether krystallisirt wird, grosse, prismatische Krystalle von schön gelber Farbe. Es schmilzt bei etwa 150°, verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur.

---

*) Ann. Chem. Pharm. XLVII. 67.

**) Ann. Chem. Pharm. LII. 64.

Es ist unlöslich in Wasser, aber mit Wasserdämpfen flüchtig. In kaltem Alkohol ist es fast unlöslich; in der Hitze wird es von verdünntem Alkohol nur wenig, von starkem dagegen leicht gelöst. Es färbt die Haut nicht. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Veränderung gelöst; von schwefliger Säure wird es zuerst in Tetrachlorchinhydron, dann in Bichlorhydrochinon umgewandelt.

Verdünnte Kalilauge löst das Bichlorchinon mit rothbrauner Farbe, nach einigen Stunden scheiden sich feine, rothe Prismen eines Kalisalzes aus, aus dessen weinrother Lösung Salzsäure lebhaft rothe, prismatische Krystalle abscheidet, die nicht näher untersucht wurden (vergl. §. 1854).

Trichlorchinon: $\Theta_6HCl_3\Theta_2$. Es wurde von Städeler aus Chinasäure, von Gräbe vor Kurzem aus Phenol dargestellt; beide Darstellungsweisen sind oben beschrieben. Es bildet grosse, gelbe Blätter, die sich kaum in siedendem Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol lösen. Es schmilzt bei 165°—166° (Gräbe, 160° Städeler) und sublimirt schon bei etwa 130°. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Zersetzung gelöst; auch Salpetersäure ist ohne Einwirkung. Wässerige schweflige Säure führt es, namentlich beim Erhitzen, in Trichlorhydrochinon über. Bemerkenswerth ist das Verhalten des Trichlorchinons gegen Kalilauge. Die rothbraune Lösung scheidet, wie Städeler schon beobachtet hat, nach einigen Stunden lange, rothe Nadeln ab, die nach Gräbe's Versuchen, nichts Anderes sind, als chloranilsaures Kali. Das Trichlorchinon erzeugt also dasselbe Product wie das Tetrachlorchinon. Danach ist es wahrscheinlich, dass auch die dunkelbraunen Krystalle, welche Städeler durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Trichlorchinon erhielt, chloranilaminsaures Ammoniak waren.

Das von Woskresensky durch Einwirkung von Chlor auf Chinon erhaltene Product war, wie schon erwähnt, wahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Chlorderivate des Chinons, welches nur zufällig annähernd die Zusammensetzung des Trichlorchinons zeigte. Es stellt gelbe, silberglänzende Blättchen dar, die etwas über 100° schmelzen und sublimiren; es löst sich kaum in Wasser, leicht in Aether und in siedendem Weingeist. Es färbt organische Substanzen dunkelroth, wahrscheinlich weil es Monochlorchinon enthielt.

1852. Tetrachlorchinon*), Chloranil: $\Theta_6Cl_4\Theta_2$. Dieses Substitutionsproduct des Chinons wurde 1841 von Erdmann entdeckt; er erhielt es durch Einwirkung von Chlor auf Monochlorisatin und auf Bichlorisatin. Fritzsche beobachtete später seine Bildung bei Behandlung von Anilin

*) Vgl. bes. Erdmann, Ann. Chem. Pharm. XXXVII. 342; XLVIII. 309. Fritzsche, Hofmann, Ann. Chem. Pharm. XLVII. 66; LII. 55; Städeler, ibid. LXIX. 326; Hesse, ibid. CXIV. 303 u. f.

mit chlorsaurem Kali und Salzsäure. Hofmann gewann es zuerst aus Chinon, er zeigte dann (1843 und 1844), dass Phenol, Trichlorphenol, Binitro- und Trinitrophenol, Salicylsäure, Salicylige Säure und Salicin bei Behandlung mit chlorsaurem Kali, Chloranil erzeugen; aus Benzol, Nitrobenzol und Binitrobenzol, aus Benzoësäure und Bittermandelöl, aus Phloretin, Cumarin und aus Zimmtsäure wird bei derselben Behandlung kein Chloranil gebildet. Städeler erhielt das Chloranil, wie schon erwähnt, aus Chinasäure; Strecker aus Arbutin.

Zur Darstellung des Tetrachlorchinons wird man wohl jetzt stets Phenol verwenden; das Verfahren wurde oben ausführlich mitgetheilt. (§. 1851).

Das Tetrachlorchinon bildet gelbe, goldglänzende Schuppen, die sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol und in Aether lösen. Es sublimirt langsam schon bei 150°, rascher bei etwa 210° in hellgelben Blättchen. Es schmilzt erst bei starker Hitze und siedet unter theilweiser Zersetzung.

Es wird von concentrirter Schwefelsäure, von Salzsäure, Salpetersäure und von Königswasser nicht angegriffen. Mit Kalilauge erzeugt es leicht chloranilsaures Kali (§. 1854), mit Ammoniak, in wässriger Lösung Chloranilaminsäure, in alkoholischer Lösung Chloranilamid. (Erdmann.) Anilin erzeugt Chloranil-anilid (§. 1854. Hofmann). Schwefelkalium bildet eine nicht näher untersuchte schwefelhaltige Verbindung (Erdmann).

Erhitzt man Chloranil mit Phosphorsuperchlorid auf 180°, zweckmässig bei Anwesenheit von Phosphoroxychlorid, so entsteht Hexachlorbenzol, dessen Schmelzpunkt bei 220°—223° gefunden wurde (vgl. §. 1628) (Gräbe):

$$\Theta_6Cl_4\Theta_2 + 2PCl_5 = \Theta_6Cl_6 + 2P\Theta Cl_3 + Cl_2.$$

Von schwefliger Säure wird das Chloranil beim Kochen leicht in Chlorhydranil (Tetrachlorhydrochinon) umgewandelt; schwefligsaure Salze dagegen erzeugen die später zu beschreibenden Sulfosäuren (§. 1955.) (Hesse.)

Durch Einleiten von schwefliger Säure in eine warme, alkoholische Lösung von Chloranil erhielt Hesse eine in farblosen Prismen krystallisirende, bei 236° schmelzende Substanz, die er als Biquadrichloraethylhydrochinon bezeichnet und durch die Formel: $\Theta_6H(\Theta_2H_5)Cl_4\Theta_2$, $\Theta_6H_2Cl_4\Theta_2$ ausdrückt. Eine Lösung von Chloranil in warmer Essigsäure lieferte einen in farblosen Blättchen krystallisirenden Körper, der bei 230° schmolz; er wird als Biquadrichloracetylhydrochinon bezeichnet: $\Theta_6H(\Theta_2H_3\Theta)\ Cl_4\Theta_2$, $\Theta_6H_2Cl_4\Theta_2$. Beide Substanzen sind wohl nur unreines Tetrachlorhydrochinon. Wahrscheinlich enthielt das angewandte Chloranil neben Tetrachlorchinon auch Trichlorchinon und es wurde durch Reduction ein Gemenge von Tetrachlorhydrochinon und Trichlorhydrochinon gebildet.

Das beim Erhitzen von Chloranil mit essigsaurem Silber entstehende Product, welches Hesse für das Anhydrid der Chloranilsäure hält, wird gelegentlich dieser erwähnt werden.

1853. Chlorsubstitutionsproducte des Chinhydrons. Die vom Chinhydron, oder grünen Hydrochinon, sich ableitenden Chlorderivate haben nur untergeordnetes Interesse.

Bichlorchinhydron, braunes Chlorhydrochinon: $\Theta_6H_5Cl\Theta_2 + \Theta_6H_3Cl\Theta_2$. Die wässrige Lösung des Monochlorhydrochinons wird mit Eisenchlorid braunroth und setzt Oeltropfen ab, die sich in grünlich braune Prismen umwandeln. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Monochlorchinon mit Monochlorhydrochinon in wässriger Lösung erwärmt. (Wöhler.)

Tetrachlorchinhydron. $\Theta_6H_4Cl_2\Theta_2 + \Theta_6H_2Cl_2\Theta_2$. Diese Verbindung ist in wasserfreiem Zustand gelb, in wasserhaltigem violett: $\Theta_{12}H_6Cl_4\Theta_4 + 2H_2\Theta$. Wird eine heisse wässrige Lösung von Bichlorhydrochinon mit Eisenchlorid versetzt, bis die Flüssigkeit tief braunroth geworden ist, so scheiden sich beim Erkalten violette, zu Sternen gruppirte Prismen ab; aus concentrirteren Lösungen erhält man lange, glatte, schwarzgrüne Nadeln. Dieselbe Verbindung entsteht durch directe Vereinigung von Bichlorchinon mit Bichlorhydrochinon. Die Krystalle verlieren bei 70° ihr Wasser und werden gelb; auch Alkohol, Aether und concentrirte Schwefelsäure bewirken Wasserentziehung und bilden gelbe Lösungen. Das Tetrachlorchinhydron wird bei etwa 110° roth, schmilzt bei 120° zu einer rothen Flüssigkeit und zerfällt dann in Bichlorchinon und Bichlorhydrochinon (Städeler.)

Hexachlorchinhydron. Aus Trichlorhydrochinon erhielt Städeler durch salpetersaures Silberoxyd oder durch Eisenchlorid gelbe Nadeln; aus Trichlorchinon entstand bei Reduction mit schwefliger Säure, neben Trichlorhydrochinon, eine braune, zum Theil ölförmige Substanz. Beide Körper hält Städeler für sechsfach gechlortes Chinhydron.

Octochlorchinhydron scheint bei Oxydation des Tetrachlorhydrochinons durch salpetersaures Silber oder durch Eisenchlorid gebildet zu werden (Städeler.)

Abkömmlinge des Tetrachlorchinons.

1854. Es wurde §. 1840 bereits erörtert, dass zwei der vier Chloratome des Tetrachlorchinons (Chloranils) des doppelten Austausches fähig sind, und dass sie namentlich gegen den Wasserrest ΘH und den Ammoniakrest NH_2 ausgetauscht werden können. Man erhält so die folgenden Verbindungen:

$\Theta_6Cl_2\Theta_2\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\end{cases}$ Chloranilsäure. (Bichlorchinonsäure.)

$\Theta_6Cl_2\Theta_2\begin{cases}\Theta H\\ NH_2\end{cases}$ Chloranilaminsäure. (Bichlorchinonaminsäure.)

$\Theta_6Cl_2\Theta_2\begin{cases}NH_2\\ NH_2\end{cases}$ Chloranilamid. (Bichlorchinonamid.)

Die Bildung dieser Substanzen erklärt sich aus folgenden Gleichungen:

$$\Theta_6Cl_2\Theta_2.Cl_2 + 2KH\Theta = \Theta_6Cl_2\Theta_2\begin{cases}\Theta K\\ \Theta K\end{cases} + 2HCl$$

Chloranil. — Chloranils. Kali.

$$\Theta_6Cl_2\Theta_2.Cl_2 + NH_3 + H_2\Theta = \Theta_6Cl_2\Theta_2\begin{cases}\Theta H\\ NH_2\end{cases} + 2HCl$$

Chloranil. — Chloranilaminsäure.

$$\Theta_6Cl_2\Theta_2.Cl_2 + 2NH_3 = \Theta_6Cl_2\Theta_2\begin{cases}NH_2\\ NH_2\end{cases} + 2HCl$$

Chloranil. — Chloranilamid.

Diese Körper können, wie schon erwähnt, als zweifach gechlorte Substitutionsproducte dreier Chinonderivate angesehen werden, die im normalen Zustand bis jetzt nicht, oder wenigstens nicht mit Sicherheit bekannt sind. An das Chloranilamid schliesst sich direct das Chloranilanilid an; es enthält statt des Ammoniakrestes NH_2 den Anilinrest $NH.\Theta_6H_5$. Es entspricht dem Chinonanilid (§. 1846); es könnte als Chlorsubstitutionsproduct dieses angesehen und als Bichlorchinonanilid bezeichnet werden:

$$\Theta_6H_2\Theta_2\begin{cases}NH.\Theta_6H_5\\NH.\Theta_6H_5\end{cases} \qquad \Theta_6Cl_2\Theta_2\begin{cases}NH.\Theta_6H_5\\NH.\Theta_6H_5\end{cases}$$

Chinonanilid. Chloranil-anilid. (Bichlorchinonanilid.)

Einfach gechlorte Substanzen, welche den eben erwähnten Chloranilderivaten entsprechen, sind bis jetzt nicht bekannt. Man hätte erwarten dürfen, dass das Trichlorchinon derartige Verbindungen erzeugen würde; Gräbe hat indess, wie schon erwähnt, nachgewiesen, dass aus Trichlorchinon dieselbe Chloranilsäure (Bichlorchinonsäure) erhalten wird, wie aus Tetrachlorchinon.

Chloranilsäure *), Bichlorchinonsäure: $\Theta_6Cl_2\Theta_2(\Theta H)_2$. Sie wurde von Erdmann entdeckt und seitdem noch von Hesse untersucht. Sie bildet sich bei Einwirkung verdünnter Alkalien auf Chloranil und auf Trichlorchinon.

Man löst Chloranil in erwärmter, verdünnter Kalilauge oder Natronlauge. Die dunkel gefärbten Lösungen setzen beim Erkalten oder längeren Stehen Krystalle der entstandenen chloranilsauren Salze ab, die durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gereinigt werden. Durch Zersetzung dieser Salze mit Schwefelsäure oder Salzsäure erhält man die Chloranilsäure.

Aus Trichlorchinon wird ebenfalls viel Chloranilsäure gebildet; dabei entsteht gleichzeitig eine braune Substanz, die vielleicht durch Reduction eines Theils des angewandten Trichlorchinons gebildet wird:

$$\Theta_6Cl_3\Theta_2.HCl + 2KH\Theta = \Theta_6Cl_2\Theta_2\begin{cases}\Theta K\\\Theta K\end{cases} + HCl + H_2$$

Trichlorchinon. Chloranils. Kali.

Die Chloranilsäure scheidet sich, wenn die wässrige Lösung eines ihrer Salze mit einer Säure versetzt wird, nach einiger Zeit als röthlich weisse, glimmerartig glänzende Blättchen aus, die nach dem Trocknen mennigroth erscheinen. Aus erwärmten Lösungen erhält man entweder mennigrothe, krystallinische Körner, oder schmale, gelbrothe Blättchen.

---

*) Erdmann, Ann. Chem. Pharm. XXXVII. 343; XLVIII. 309, 315; Hesse, ibid. CXIV. 304.

Die krystallisirte Säure: $\Theta_6Cl_2\Theta_2(\Theta H)_2 + H_2\Theta$ verliert ihr Krystallwasser bei 115°; bei stärkerer Hitze sublimirt ein kleiner Theil unzersetzt. Sie löst sich in Wasser mit violettrother Farbe; Schwefelsäure und Salzsäure entfärben diese Lösung, indem sie den grössten Theil der Säure ausfällen. Von Salpetersäure wird die Chloranilsäure zerstört; von rauchender Schwefelsäure wird sie gelöst und durch Wasser wieder gefällt. Es ist bis jetzt nicht gelungen, das Chlor der Chloranilsäure durch Wasserstoff zu ersetzen.

Chloranilsaure Salze. Man kennt nur Salze mit 2 Aeq. Metall.

Das chloranilsaure Kali: $\Theta_6Cl_2\Theta_2.(\Theta K)_2 + H_2\Theta$, dessen Darstellung aus Chloranil oben angegeben wurde, bildet purpurfarbene, glänzende Nadeln oder Säulen. Es löst sich leicht in warmem, weniger in kaltem Wasser, noch weniger in alkalischen Flüssigkeiten. Es verliert sein Krystallwasser noch nicht bei 100°, und verpufft bei starkem Erhitzen. Chloranilsaures Natron: $\Theta_6Cl_2\Theta_2(\Theta Na)_2 + 4H_2\Theta$, wie das Kalisalz erhalten, bildet dunkelcarmoisinrothe Nadeln, die die Hälfte ihres Krystallwassers über Schwefelsäure, den Rest bei 110° verlieren. Es ist in Wasser und Alkohol etwas löslicher wie das Kalisalz. Das Ammoniaksalz ist dem Kalisalz sehr ähnlich. Der chloranilsaure Baryt: $\Theta_6Cl_2\Theta_2(\Theta_2\overset{''}{Ba}) + 3H_2\Theta$ wird als rostfarbener, krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung des Natronsalzes mit Chlorbaryum vermischt; er verliert bei 100° 1 $H_2\Theta$, den Rest zwischen 100° und 170°. Das chloranilsaure Silber: $\Theta_6Cl_2\Theta_2(\Theta Ag)_2$ ist ein rothbrauner, pulverförmiger, in Wasser nur sehr wenig löslicher Niederschlag.

Durch Erhitzen von Chloranil mit essigsaurem Silber und trocknem Aether (auf 100°) erhielt Hesse *) Chlorsilber, und durch Verdunsten des Aethers gelbbraune Krystalle, die sich theilweise in Wasser mit Purpurfarbe lösen. Hesse hält das Product für ein Anhydrid der Chloranilsäure ($\Theta_6Cl_2\Theta_3$), und nimmt an, es entstehe gleichzeitig Essigsäureanhydrid. Wenn überhaupt das Wasser vollständig ausgeschlossen war, so ist dieser Körper wohl eher eine Acetylverbindung der Chloranilsäure: $\Theta_6Cl_2\Theta_2.(\Theta.\Theta_2H_3\Theta)_2$.

Chloranilaminsäure, Bichlorchinonaminsäure **): $\Theta_6Cl_2\Theta_2\left\{\begin{matrix}NH_2\\ \Theta H\end{matrix}\right.$.

Erdmann erhielt das Ammoniaksalz dieser Säure indem er Chloranil in erwärmtem wässrigem Ammoniak löste. Die tiefbraune Lösung setzt beim Erkalten glänzende, kastanienbraune Nadeln von chloranilaminsaurem Ammoniak ab: $\Theta_6Cl_2\Theta_2.NH_2.\Theta H,\ H_3N + 4H_2\Theta$, die bei 120° ihr Krystallwasser verlieren und sich in kaltem, und leichter in heissem Wasser mit Purpurfarbe lösen. Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes wird durch Salzsäure die Chloranilaminsäure gefällt. Sie scheidet sich beim Erkalten in diamantglänzenden, fast schwarzen Nadeln aus,

*) Ann. Chem. Pharm. CXIV. 303.

**) Erdmann, Ann. Chem. Pharm. XXXVII. 344; XLVIII. 309. 318; Laurent, Journ. f. pr. Chem. XXXVI. 280.

welche bei 100° ihr Krystallwasser (wie es scheint $3H_2\Theta$) verlieren. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird sie in der Kälte nicht verändert, in der Wärme dagegen in Chloranilsäure umgewandelt. Dieselbe Zersetzung bewirkt wässriges Ammoniak in der Hitze, Kalilauge schon in der Kälte.

Das chloranilaminsaure Ammoniak bildet mit den Lösungen sehr vieler Metallsalze, meist braune, voluminöse Niederschläge. Durch Vermischen kalter Lösungen kann so chloranilaminsaures Silber erhalten werden; bei Anwendung warmer Lösungen scheint auch hier Zersetzung und Bildung von Chloranilsäure stattzufinden.

Chloranilamid, Bichlorchinonamid *): $\Theta_6Cl_2\Theta_2\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$. Diese Verbindung entsteht wenn eine alkoholische Lösung von Ammoniak in gelinder Wärme auf Chloranil einwirkt. Es scheidet sich ein Brei feiner rothbrauner Nadeln aus. Man wäscht mit kaltem Alkohol, löst in warmem Alkohol, dem man etwas Kali zusetzt, und fällt durch eine Säure. Man erhält so dunkel-carmoisinrothe Nadeln, die bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Sie sind in Wasser unlöslich und werden auch von Alkohol und Aether kaum, von kalihaltigem Alkohol leichter gelöst. Durch Kochen mit Kalilösung entsteht Ammoniak und Chloranilsäure.

Chloranil-anilid, Bichlorchinon-anilid **): $\Theta_6Cl_2\Theta_2\left\{\begin{matrix}NH.\Theta_6H_5\\NH.\Theta_6H_5\end{matrix}\right.$. Dieses dem Chloranilamid entsprechende Anilinderivat wurde zuerst von Hesse erhalten; seine Zusammensetzung wurde von Hofmann erkannt. Hesse bringt trocknes Anilin mit Chloranil zusammen und zieht die braune Krystallmasse mit siedendem Benzol aus. Beim Erkalten scheiden sich braunschwarze Krystalle aus, die in Wasser unlöslich sind, von siedendem Alkohol kaum, von siedendem Benzol etwas leichter gelöst werden. Hofmann scheint die Verbindung ebenso dargestellt zu haben, wie das früher beschriebene Chinonanilid (§. 1846), also durch Einwirkung von Anilin auf Chloranil bei Gegenwart von viel siedendem Alkohol.

Bromsubstitutionsproducte. Bromderivate des Hydrochinons und des Chinons sind bis jetzt nur wenig untersucht. Man kennt für beide Substanzen nur die vierfach gebromten Abkömmlige; also zunächst das dem Tetrachlorchinon (Chloranil) entsprechende Tetrabromchinon oder Bromanil; dann das durch Reduction entstehende Tetrabromhydrochinon oder Bromhydranil. Man kennt ausserdem die Umwandlungsproducte dieses Bromanils, die Bromanilsäure, die Bromanilaminsäure und das Bromanilamid. 1855.

*) Laurent, Ann. Chem. Pharm. LII. 347; Journ. f. pr. Chem. XXXVI. 283.
**) Hesse, ibid. XLIV. 306; Hofmann, Jahresber. 1863. 415.

Tetrabromchinon, Bromanil: $\Theta_6Br_4\Theta_2$. Stenhouse *) erhielt diese Verbindung, neben Brompikrin, durch Einwirkung von Brom auf Trinitrophenol (Pikrinsäure, §. 1798).

Man kocht Pikrinsäure längere Zeit, in einem mit aufwärts gerichtetem Kühler versehenen Apparat, mit Wasser und Brom. Man destillirt dann mit den Wasserdämpfen das gebildete Brompikrin ab; kocht die krystallinische Masse, zur Entfernung noch vorhandener Pikrinsäure, mehrmals mit Wasser aus, wäscht wiederholt mit kaltem Alkohol und krystallisirt zuletzt aus siedendem Alkohol um. Da neben Bromanil und Brompikrin kein anderes Product, ausser Bromwasserstoff und Oxyden des Stickstoffs beobachtet wurde, so drückt Stenhouse die Zersetzung durch folgende Gleichung aus:

$$\underset{\text{Pikrinsäure.}}{2\Theta_6H_2(N\Theta_2)_3(\Theta H)} + 14Br_2 = \underset{\text{Bromanil.}}{\Theta_6Br_4\Theta_2} + \underset{\text{Brompikrin.}}{6\Theta(N\Theta_2)Br_3} + 6HBr.$$

Das Bromanil krystallisirt in tief goldgelben Blättern; es sublimirt in schwefelgelben Krystallen. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und in Aether, wird aber von siedendem Alkohol in beträchtlicher Menge gelöst. Von schwefliger Säure wird es zu Tetrabromhydrochinon reducirt; mit Kalilauge erzeugt es Bromanilsäure, mit wässrigem Ammoniak bromanilsaures Ammoniak, mit alkoholischem Ammoniak Bromanilamid.

Tetrabromhydrochinon, Bromhydranil: $\Theta_6H_2Br_4\Theta_2$. Es bildet sich namentlich wenn in Alkohol vertheiltes Bromanil unter Erwärmen mit schwefliger Säure behandelt wird. Es bildet farblose, perlglänzende Krystalle.

Bromanilsäure, Bibromchinonsäure: $\Theta_6Br_2\Theta_2(\Theta H)_2$. Bromanil löst sich in erwärmter Kalilauge anfangs auf, bald scheiden sich tiefbraunrothe Nadeln von bromanilsaurem Kali ab: $\Theta_6Br_2\Theta_2(\Theta K)_2 + H_2\Theta$. Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes wird durch Schwefelsäure oder Salzsäure die Bromanilsäure gefällt; sie bildet röthliche, schön glänzende Krystallschuppen, die nach dem Trocknen bronzefarben erscheinen.

Bromanilaminsäure, Bibromchinonaminsäure. Die rothbraune Lösung des Bromanils in concentrirtem wässrigem Ammoniak setzt tiefbraunrothe Nadeln ab, die offenbar das Ammoniaksalz der Bromanilaminsäure sind.

Bromanilamid, Bibromchinonamid: $\Theta_6Br_2\Theta_2(NH_2)_2$ scheidet sich als braunrothes, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches Krystallpulver ab, wenn man in eine warme alkoholische Lösung von Bromanil Ammoniak einleitet (Stenhouse).

---

*) Ann. Chem. Pharm. XCI. 307,

Nitrosubstitutionsproducte. Weder aus Chinon noch aus Hydrochinon scheinen direct Nitroderivate dargestellt werden zu können (vgl. Chinon). Man kennt bis jetzt nur ein Nitroderivat des Hydrochinons, das Binitrohydrochinon.

1856. Binitrohydrochinon: $\Theta_6H_4(N\Theta_2)_2\Theta_2 = \Theta_6H_2(N\Theta_2)_2\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right.$. Es wurde von Strecker *) durch Spaltung des Binitroarbutins (§. 1844) erhalten. Kocht man dieses mit sehr verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten das Binitrohydrochinon in Form goldgelber, glänzender Blättchen aus, die sich in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser, in Alkohol und in Aether leicht lösen. Die Lösung färbt die Haut intensiv und bleibend purpurroth.

Das krystallisirte Binitrohydrochinon scheint $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser zu enthalten, die es über Schwefelsäure verliert. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien und durch Ammoniak tief veilchenblau; sie giebt mit essigsaurem Blei einen braunrothen Niederschlag und scheidet beim Kochen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ein hellgelbes, krystallinisches Pulver ab. Die Krystalle entwickeln beim Erwärmen mit Salpetersäure den Geruch von Nitroform.

1857. Brenzcatechin, Oxyphensäure **). $\Theta_6H_4 . \Theta H . \Theta H$. Wurde 1839 von Reinsch entdeckt, bald darauf von Wackenroder und besonders von Zwenger genauer untersucht. Durch Destillation der Moringerbsäure erhielt Wagner seine Pyromoringerbsäure, die er, wegen ihrer Beziehung in der Zusammensetzung zum Phenol, auch Oxyphensäure nannte, und von der er später nachwies, dass sie mit Brenzcatechin identisch sei.

Das Brenzcatechin findet sich, nach Eisfeldt, in kleiner Menge fertig gebildet im malabrischen Kino; Pettenkofer beobachtete es im rohen Holzessig. Es bildet sich namentlich durch Spaltung der Catechusäure, der Protocatechusäure, der Oxysalicylsäure und vieler verwandter Körper und folglich auch aus allen Substanzen, welche die genannten Verbindungen enthalten oder liefern können; so geben viele Pflanzenextracte bei der trocknen Destillation Brenzcatechin, oft gemengt mit dem isomeren Hydrochinon. Catechu und Kino liefern besonders reichliche Ausbeute und werden desshalb gewöhnlich zur Darstellung benutzt. Die Bildung des Brenzcatechins aus Protocatechusäure und aus der isomeren Oxysalicylsäure ergiebt sich aus der Gleichung:

$$\Theta_7H_6\Theta_4 = \Theta_6H_6\Theta_2 + \Theta\Theta_2.$$

---

*) Ann. Chem. Pharm. CXVIII. 293.

**) Vgl. bes. Wackenroder, Ann. Chem. Pharm. XXXVII. 309; Zwenger, ibid. XXXVII. 327; Rochleder, ibid. LXXXII. 194; Wagner, ibid. LXXXIV. 286; Eisfeldt, ibid. XCII. 102; Pettenkofer u. Buchner, ibid. XCVI. 186; Uloth, ibid. CXI. 215; Lautemann, ibid. CXX. 315; Körner, ibid. CXXXVII. 215.

Es muss hier übrigens bemerkt werden, dass nach Angaben von Hlasiwetz u. A. aus Protocatechusäure bisweilen statt des Brenzcatechins Hydrochinon, bisweilen auch ein Gemenge beider erhalten wird. Es scheint also, als bezeichne man dermalen mit dem Namen Protocatechusäure verschiedene isomere Modificationen der Dioxybenzolcarbonsäure (vgl. §. 1838.). Es muss andrerseits erwähnt werden, dass, nach Lautemann, die aus Chinasäure dargestellte Carbohydrochinonsäure bei Destillation mit Bimstein nicht Hydrochinon liefert (vgl. §. 1841.), sondern Brenzcatechin.

Die Entstehung aus Catechin ist offenbar ähnlicher Art, doch ist die Zusammensetzung des Catechins selbst noch nicht mit Sicherheit bekannt.

Von besonderem Interesse ist die von Lautemann beobachtete Umwandlung des aus Salicylsäure gewonnenen Jodphenols in Brenzcatechin, die durch Einwirkung schmelzenden Kalihydrats erfolgt. Das aus Phenol durch directes Jodiren erhaltene Jodphenol liefert unter denselben Umständen ebenfalls etwas Brenzcatechin, doch tritt als Hauptproduct der Zersetzung das isomere Hydrochinon auf. (Körner).

Interessant ist ferner die von Kekulé in neuester Zeit gemachte Beobachtung, dass die als Phenolmetasulfosäure bezeichnete Modification der Phenolsulfosäure beim Schmelzen mit Kalihydrat leicht Brenzcatechin erzeugt. (vgl. §. 1937.).

Darstellung. 1) Catechin, oder auch direct Catechugummi, wird, mit Sand vermischt, in einer Retorte, die nur zur Hälfte damit gefüllt sein darf, rasch bis über den Schmelzpunkt erhitzt. Ausser Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd entstehen schwere, weisse Dämpfe, die sich in der gut gekühlten Vorlage zu einer braunen, sauer reagirenden Flüssigkeit verdichten, welche zugleich Phenol, Essigsäure und theerartige Producte enthält. Bei langsamem Verdunsten des Destillats an der Luft, bei etwa 25° bis 30°, verharzen die ölartigen Substanzen und können durch Abfiltriren getrennt werden. Aus dem Filtrat scheidet sich das Brenzcatechin allmälig als braune, krystallinische Masse aus. Durch Abpressen und wiederholte Sublimation erhält man es rein. Nach Uloth ist der eingetrocknete wässrige Extract des Heidelbeerkrautes ein sehr ergiebiges Material zur Darstellung von Brenzcatechin, insofern er bei der trocknen Destillation reichliche Mengen von Brenzcatechin liefert.

2) Zur Darstellung aus Jodphenol trägt man dieses in stark überschüssiges Kalihydrat, dem so viel Wasser zugesetzt ist, dass die Mischung einen Schmelzpunkt von 160° bis 165° zeigt, ein, erhält einige Minuten auf dieser Temperatur, giesst in verdünnte Salzsäure und zieht mit Aether aus, der das Brenzcatechin sowie das etwa gleichzeitig entstandene Hydrochinon aufnimmt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine braune, krystallinische Masse, die in Wasser gelöst, filtrirt und mit essigsaurem Blei versetzt wird, so lange dieses noch einen Niederschlag hervorbringt. Das Brenzcatechin bildet unlösliches Brenzcatechinblei, während das Hydrochinon in Lösung bleibt. Der Niederschlag wird un-

ter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung setzt nach gehöriger Concentration das Brenzcatechin krystallisirt ab. In derselben Weise wird aus der vom Brenzcatechinblei abfiltrirten Lösung das Hydrochinon erhalten.

3) Man erhitzt in einer eisernen Schale Phenolmetasulfosaures Kali mit überschüssigem Kalihydrat zum Schmelzen. Die Reaction tritt erst ein, wenn fast alles Wasser entwichen ist; die anfangs weisse breiartige Masse wird, unter Schäumen, flüssig; sie färbt sich erst gelb, dann braun. Man löst in Wasser, übersättigt mit Salzsäure oder Schwefelsäure, und schüttelt wiederholt mit Aether. Nach dem Abdestilliren des Aethers löst man den Rückstand in Wasser, filtrirt und setzt essigsaures Blei zu so lange noch Brenzcatechinblei gefällt wird. Da stets etwas Brenzcatechin in Lösung bleibt, so zersetzt man das Filtrat durch Schwefelwasserstoff, entzieht das Brenzcatechin durch Schütteln mit Aether und wiederholt dasselbe Verfahren. Zuletzt wird das Brenzcatechinblei in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat mit Aether geschüttelt und der Aether dann abdestillirt und verdunstet. Es bleiben braune Krystalle von Brenzcatechin, die durch Sublimation leicht rein erhalten werden. (Kekulé).

Das Brenzcatechin wird durch Sublimation in Form weisser, glänzender Blättchen erhalten, die stets rechte Winkel zeigen; aus Lösungsmitteln krystallisirt es in kurzen, quadratischen Säulen. (Wagner, Kekulé). Es schmilzt bei 111° bis 112°, sublimirt schon in niederer Temperatur und siedet unzersetzt zwischen 240° bis 245°. Seine Dämpfe reizen zum Husten. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Es absorbirt Ammoniakgas, das es aber bei 100° oder im Vacuum wieder verliert, und bildet mit Alkalien Lösungen, die sich an der Luft erst grün, dann braun und zuletzt schwarz färben. Mit Bleizucker liefert es einen weissen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag: $\Theta_6H_4P\overset{\prime\prime}{b}\Theta_2$; mit Eisenchlorid färbt es sich grün und scheidet ein schwarzes Pulver ab. Die Färbung verschwindet nicht auf Zusatz von Essigsäure, geht aber durch doppelt kohlensaure Alkalien in Violettroth über. Das Brenzcatechin reducirt Silberlösung augenblicklich in der Kälte, und mit Kali versetztes schwefelsaures Kupfer beim Erwärmen. Chlorsaures Kali und Salzsäure führen es rasch in Chloranil über (?); wässriger Chlorkalk, sowie saures chromsaures Kali erzeugen schwarze Flüssigkeiten. Salpetersäure verwandelt es unter heftiger Reaction in Oxalsäure, dabei entstehen gleichzeitig Spuren einer Nitrosäure, die wohl Styphninsäure (§. 1858.) sein könnte.

Beim Erwärmen von Brenzcatechin mit Chloracetyl entsteht Biacetylbrenzcatechin $\Theta_6H_4.\Theta_2(\Theta_2H_3\Theta)_2$ *), welches aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, von Wasser nicht gelöst wird und mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. Eine analoge Verbindung entsteht beim Zusammenbringen mit Chlorbenzoyl; sie ist bei diesem beschrieben.

*) Nachbaur, Ann. Chem. Pharm. CVII. 247.

Von Salzen ist nur die oben erwähnte Bleiverbindung bekannt; ebenso sind Verbindungen mit Alkoholradicalen nicht beschrieben. Das durch Kochen des Diazoamidonitroanisols (§. 1828.) mit Salzsäure entstehende Oxynitranisol stellt vielleicht ein Nitroderivat eines sauren Methyläthers dar. Substitutionsproducte des Brenzcatechins sind aus diesem noch nicht erhalten worden; doch lässt sich die Oxypikrinsäure oder Styphninsäure mit grosser Wahrscheinlichkeit als trinitrirtes Brenzcatechin ansehen.

1858. Styphninsäure, Oxypikrinsäure $\Theta_6H(N\Theta_2)_3(\Theta H)_2$ *). Diese Säure, die ihrem zusammenziehenden, herben Geschmacke den Namen verdankt, ist, wie eben erwähnt, bis jetzt nicht aus Brenzcatechin selbst erhalten worden; sie bildet sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene s. g. Gummiharze und Extracte, wie Ammoniakgummi, Galbanum, Sagapenum, Stinkasant, Fernambukextract, Sandelholz- und Gelbholzextract etc.; sie entsteht ausserdem bei gleicher Behandlung der Moringerbsäure, des Euxanthons und vielleicht des Peucedanins. Für viele dieser Substanzen ist Brenzcatechin als Zersetzungsproduct beobachtet worden, aus einigen hat man das mit dem Brenzcatechin isomere Resorcin erhalten. Die Styphninsäure wurde 1806 zuerst von Chevreul im unreinen Zustande erhalten, später 1846 von Erdmann rein dargestellt und fast gleichzeitig von Boettger und Will ausführlicher untersucht.

Zur Darstellung dieser Verbindung ist Fernambukextract, der über 18°/₀ betragenden Ausbeute wegen, besonders geeignet. Man übergiesst dasselbe in einer geräumigen Porzellanschale mit dem 6 fachen Gewicht Salpetersäure von 1,37 sp. Gew., erwärmt das Ganze auf etwa 40°, entfernt dann so lange vom Feuer bis die eintretende, äusserst stürmische Reaction vorüber ist und das Harz sich vollständig zur dunkelbraunen Flüssigkeit gelöst hat, die man unter bisweiligem Zusatz von Salpetersäure von Neuem erhitzt, bis Wasser aus der zuvor eingeengten Flüssigkeit die Säure sandig niederschlägt. Beim Erkalten scheidet sich unreine Säure krystallinisch aus; die Mutterlauge wird mit frischer Salpetersäure weiter erhitzt, so lange sich noch Oxypikrinsäure bildet. Die rohe Säure wird in das Kalisalz übergeführt, dieses durch Umkrystallisiren gereinigt und mit verdünnter Salpetersäure zerlegt. Die Säure wird schliesslich aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Nach demselben Verfahren lässt sich die Säure aus Asa foetida gewinnen, nur wird die Salpetersäure zweckmässig verdünnter (1,2 sp. Gew.) genommen; man erhält gegen 8°/₀ vom Harze an reiner Styphninsäure.

Diese Säure stellt blassgelbe oder fast farblose, hexagonale Prismen

---

*) Böttger u. Will, Ann Chem. Pharm. LVIII. 273; Erdmann, ibid. LX. 245; Bothe, LXXII. 311. — Wagner, ibid. LXXX. 318.

oder kleine vierseitige Tafeln dar, die adstringirend, aber weder bitter noch sauer schmecken. Vorsichtig erhitzt schmilzt sie und sublimirt zum Theil unzersetzt, bei raschem Erhitzen tritt Verpuffung ein. Sie löst sich nur wenig in Wasser (1 Th. Säure erfordert 100 Th. Wasser von 25°, oder 88 Th. Wasser von 62° zur Lösung); Weingeist und Aether lösen sie leichter. Die Lösungen reagiren sauer. Sie löst sich ohne Zersetzung in heisser concentrirter Salpetersäure oder Salzsäure; durch sehr lang fortgesetztes Kochen mit Salpetersäure geht sie in Oxalsäure über. Beim Erhitzen mit Königswasser wird sie schnell und vollständig zerlegt, wobei auch Oxalsäure entsteht. Schwefelammonium wirkt reducirend und erzeugt ein dunkelbraunrothes nicht näher untersuchtes Amidoderivat. Die trockne Styphninsäure entzündet sich in Berührung mit Kalium. Kochen mit concentrirter überschüssiger Kalilauge ist ohne Einwirkung auf die Säure; bei Digestion mit Kalk oder Baryt und Eisenvitriol wird die Lösung farblos, während Pikrinsäure unter diesen Umständen roth wird. Zink, Eisen und Schwefeleisen lösen sich in der concentrirten wässrigen Lösung der Säure zu grünbraunen Lösungen unter Entwicklung von Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff, deren Menge übrigens in Bezug auf das gelöste Metall sehr gering ist. Beim Erhitzen von Styphninsäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kali entstehen reichliche Mengen von Chlorpikrin, aber keine Spur von Chloranil; Chlorkalklösung verwandelt die Styphninsäure in Chlorpikrin und Kohlensäure. (Stenhouse).

Die Styphninsäure ist durch die drei vorhandenen Nitrogruppen eine starke Säure, welche besonders in warmer Lösung kohlensaure Metalloxyde mit Leichtigkeit zersetzt; sie zeigt in dieser Beziehung ganz das Verhalten der verwandten Pikrinsäure. Aber während diese Verbindung nur ein Atom durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthält, kann die Styphninsäure, der beiden darin vorkommenden Hydroxyle wegen, zwei Reihen von Salzen erzeugen; und aus demselben Grunde bildet sie auch leicht Salze mit zwei verschiedenen Basen. Aus den Lösungen solcher Doppelsalze, welche neben einem Alkali ein schweres Metalloxyd enthalten, kann durch Digestion mit Thierkohle das letztere entzogen werden, so dass dann ein saures Alkalisalz in Lösung bleibt.

Die Salze sind meist gelbroth; sie sind grösstentheils leichter löslich als die pikrinsauren; die sauren Salze sind heller gelb gefärbt und weniger löslich als die neutralen. Die Alkalisalze werden aus ihren wässrigen Lösungen durch ätzendes oder kohlensaures Alkali als hellgelbe Pulver gefällt. Die Salze explodiren beim Erhitzen mit ausserordentlicher Heftigkeit, viel stärker als die pikrinsauren.

Das neutrale Kalisalz $\Theta_6H(N\Theta_2)_3.\Theta K.\Theta K + {}^1/_2H_2\Theta$ krystallisirt in orangegelben Nadeln; es bedarf 58 Th. Wasser von 28° zur Lösung. Das saure Kalisalz $\Theta_6H(N\Theta_2)_3.\Theta H.\Theta K + H_2\Theta$ wird durch Vermischen entsprechender Mengen neutralen Salzes mit Säure dargestellt und krystallisirt in hellgelben, haar-

feinen Nadeln. Aus sehr verdünnter Lösung kann es in grossen Krystallen erhalten werden. Bei 100° verlieren diese 1 Mol. $H_2\Theta$, bei höherer Temperatur verflüchtigt sich etwas Säure und dann explodirt das Salz mit grosser Heftigkeit.

Das neutrale Natronsalz krystallisirt mit $2^1/_2$ Mol. Wasser in gelben Nadeln; das Ammoniaksalz bildet grosse, orangefarbene Nadeln; das saure Salz stellt hellgelbe, plattgedrückte Nadeln dar. Das Barytsalz $\Theta_6H(N\Theta_2)_3(\Theta_2\overset{''}{Ba})$ + $2^1/_2H_2\Theta$ krystallisirt in kurzen, orangegelben Nadeln. Das Bleisalz $\Theta_6H(N\Theta_2)_3(\Theta_2\overset{''}{Pb})$ + $\overset{''}{Pb}\Theta H_2\Theta$ fällt auf Zusatz von wässriger Styphninsäurelösung zu essigsaurem Blei in hellgelben Flocken nieder. Es verliert bei 100° kein Wasser und ist fast unlöslich in Wasser. Das trockne Salz ist ausgezeichnet durch die Heftigkeit mit der es, auch schon durch Druck, explodirt. Das Kupfersalz krystallisirt mit $4^1/_2$ Mol. Wasser in hellgrünen Nadeln. Styphninsaures Kupferkali $[\Theta_6H(N\Theta_2)_3\Theta_2]_2\overset{''}{Cu}K_2$ + $5H_2\Theta$ wird durch Sättigen von saurem styphninsaurem Kali mit kohlensaurem Kupferoxyd dargestellt und krystallisirt mit $2^1/_2$ Mol. Wasser in braunen Nadeln. Thierkohle entzieht der Lösung alles Kupfer. Das Silbersalz $\Theta_6H(N\Theta_2)_3(\Theta Ag)(\Theta Ag)$ + $H_2\Theta$ entsteht beim Auflösen von kohlensaurem Silber in einer 60° warmen Styphninsäurelösung und scheidet sich beim Erkalten in hellgelben, platten Nadeln aus. Die wässrige Lösung kann nicht gekocht werden, ohne dass sich metallisches Silber reducirt.

Styphninsäureäthyläther $\Theta_6H_2(N\Theta_2)_3.\Theta(\Theta_2H_5)_2$*) entsteht leicht beim Eintragen des Silbersalzes in die 5fache Menge Jodäthyl; und wird beim Abdestilliren des Ueberschusses an letzterem, dem bleibenden Rückstande durch Aether entzogen. Er krystallisirt in langen, farblosen Blättchen, die am Lichte rasch braun werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 120°,5; er löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, etwas in Schwefelkohlenstoff und nicht in Wasser. Siedende Kalilauge zersetzt ihn in Alkohol und styphninsaures Kali.

1859. Resorcin**). $\Theta_6H_4.\Theta H.\Theta H$. Hlasiwetz und Barth erhielten diese Verbindung als Zersetzungsproduct verschiedener Harze (Galbanum, Ammoniakgummi, Asa foetida, etc.) durch schmelzendes Kali. Galbanum liefert hierbei das Resorcin als Hauptproduct; aus Asa foetida wird zugleich Protocatechusäure erhalten. Das durch Destillation von Galbanum entstehende Umbelliferon (§. 1860.) giebt bei Behandlung mit schmelzendem Kalihydrat ebenfalls reichliche Mengen von Resorcin. In neuester Zeit hat Körner gezeigt, dass das aus Binitrobenzol dargestellte Parajodphenol (§. 1789.) durch schmelzendes Kalihydrat in Resorcin übergeführt wird:

$$\Theta_6H_4.J.\Theta H + KH\Theta = \Theta_6H_4.\Theta H.\Theta H + KCl.$$

Darstellung. Am leichtesten gewinnt man das Resorcin aus Galba-

*) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. CXLI. 224.

**) Hlasiwetz u. Barth, Ann. Chem. Pharm. CXXX. 354; CXXXIX. 77; Malin, ibid. CXXXVIII. 76; Hlasiwetz u. Grabowsky, ibid. CXXXIX. 99. — Körner, Zeitschr. f. Chemie. 1866. 662.

numharz. Man befreit dieses Harz zuerst, durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen der filtrirten Lösung mit Wasser von den darin enthaltenen gummiartigen Substanzen und schmilzt es mit dem $2^1/_2$ bis 3 fachen Gewichte Kalihydrats so lange bis die Masse homogen ist. Die Reaction verläuft unter Entwicklung aromatischer Dämpfe und unter starkem Schäumen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung wird durch Destillation aus dem Wasserbade vom Aether befreit; der Rückstand durch Eindampfen concentrirt und für sich der Destillation unterworfen. Im Anfange gehen flüchtige Fettsäuren über, später zwischen 269° und 272 das Resorcin, welches in der Vorlage sofort strahlig erstarrt. Durch Auflösen des Rohproducts in wenig Wasser, Zugeben von Aetzbaryt bis zur alkalischen Reaction und abermaliges Ausziehen mit Aether gewinnt man es rein. Die Darstellung aus Ammoniakgummi oder aus Asa foetida ist ganz ähnlich.

Um das Resorcin aus Parajodphenol zu gewinnen trägt man dieses in eine heisse Lösung von 4 Th. Kalihydrat in 1 Th. Wasser, erhitzt die Mischung unter Umrühren bis auf etwa 200°, giesst in verdünnte Salzsäure und schüttelt die saure Flüssigkeit mit Aether, der das Resorcin aufnimmt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt eine krystallinische Masse von Resorcin mehr oder weniger verunreinigt durch unzersetzt gebliebenes Parajodphenol etc. Durch Auflösen in Wasser, Behandeln mit Bleizucker und Zersetzen der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff erhält man es rein.

Das Resorcin krystallisirt in Tafeln oder kurzen, dicken Säulen des triklinischen Systems. Es schmilzt bei 99°, beginnt bald darauf zu verdampfen und siedet bei 271°. Es löst sich äusserst leicht in Wasser, Alkohol und Aether, ist aber unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Es reagirt neutral und besitzt einen unangenehmen, kratzend süssen Geschmack. Anfangs völlig farblos, nimmt es an der Luft liegend bald eine röthliche Farbe an. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schwärzlich violett; auch Chlorkalk erzeugt eine violette Färbung. Salpetersaures Silber wird durch Resorcin beim Kochen und auf Ammoniakzusatz reducirt. Ammoniak färbt es an der Luft rosenroth, später dunkler, zuletzt bräunlich.

Resorcin erzeugt bei Behandlung mit Säurechloriden ätherartige Verbindungen, die den dem Hydroxyl zugehörigen Wasserstoff durch Säureradicale ersetzt enthalten. Mit concentrirter Schwefelsäure geht das Resorcin eine Verbindung ein, die vielleicht als Resorcin-tetrasulfosäure angesehen werden kann. (§. 1958.).

Von Substitutionsproducten ist nur ein Bromsubstitut genauer untersucht. Versuche, durch Einwirkung der Dämpfe starker Salpetersäure auf Resorcin, eine Nitroverbindung darzustellen, lieferten nur eine dunkelrothbraune harzige Masse, aus der keine Krystalle erhalten werden konnten.

Resorcin-Ammoniak. Beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung von Resorcin scheiden sich ölige Tropfen aus, die bald zu farblosen Krystallen erstarren, denen die Formel $\Theta_6H_6\Theta_2 + NH_3$ zukommt. Diese Verbindung

zerfliesst rasch an der Luft und färbt sich grün und zuletzt indigblau. Dabei entsteht ein dem Orcëin (§. 1865.) analoges Product, das, wenn eine solche Lösung der Krystalle mit überschüssigem Ammoniak und einer Sodalösung mehrere Tage lang an einem warmen Orte lose verstopft stehen bleibt, durch Salzsäure in dunkelrothbraunen Flocken gefällt wird, welche getrocknet Metallglanz besitzen und Säuren und Alkalien gegenüber das Verhalten des Lakmusfarbstoffes zeigen.

Acetylresorcin. Chloracetyl wirkt auf Resorcin lebhaft ein und erzeugt, unter starker Salzsäureentwicklung, eine ölige Flüssigkeit, aus der durch Destillation leicht Biacetylresorcin: $\Theta_6H_4.(\Theta.\Theta_2H_3\Theta).(\Theta.\Theta_2H_3\Theta)$ als farb- und geruchloses in Wasser unlösliches Oel gewonnen wird.

Eine analoge durch Benzoylchlorid entstehende Verbindung ist bei diesem beschrieben.

Auch Succinylchlorid wirkt in der Wärme sehr energisch auf Resorcin und bildet eine ähnliche, nicht näher untersuchte Verbindung.

Tribromresorcin $\Theta_6HBr_3.\Theta H.\Theta H$. Dieses Substitutionsproduct entsteht leicht beim Vermischen einer wässrigen Resorcinlösung mit Bromwasser bis zur bleibenden Trübung. Es scheidet sich in kleinen weissen Nadeln aus, die von kaltem Wasser nur schwer, von siedendem etwas leichter gelöst werden, und in Alkohol leicht löslich sind.

1860. Umbelliferon*): $n\Theta_6H_4\Theta_2$. Dieser schön krystallisirende Körper hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Chinon (§. 1848); er liefert aber, nach Hlasiwetz, beim Schmelzen mit Aetzkali Resorcin, und steht demnach offenbar zu diesem in verwandtschaftlicher Beziehung, wenn auch diese Beziehung bis jetzt nicht näher ermittelt ist. Das Umbelliferon wurde 1859, von Sommer, als Product der trocknen Destillation verschiedener Umbelliferenharze, namentlich des Galbanum's beobachtet; Zwenger erhielt es bald nachher, neben Daphnetin, durch trockne Destillation des alkoholischen Extractes von Daphne Mezereum; er glaubt übrigens, es stehe weder zum Daphnetin, noch zum Daphnin aus welchem dieses gebildet wird, in verwandtschaftlicher Beziehung, sei vielmehr ein Zersetzungsproduct einer, neben dem Daphnin, in der Pflanze vorkommenden Säure. Mössmer fand, dass eine concentrirte alkoholische Lösung von Galbanum, wenn sie mit Salzsäure gesättigt und dann längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt wird, Umbelliferon erzeugt.

Sommer erhielt Umbelliferon aus den folgenden Umbelliferenharzen, die entweder durch Ausziehen der betreffenden Wurzeln, oder der käuflichen Gummi-

---

*) Sommer, Archiv d. Pharm. XCVIII. 1; vgl. Ann. Chem. Pharm. CXV. 17. Zwenger, Ann. Chem. Pharm. CXV. 15; Mössmer, ibid. CXIX. 260; Hlasiwetz u. Grabowsky, ibid. CXXXIX. 99.

arten mit Alkohol dargestellt worden waren: Gummi galbanum (0,83 pC.), Gummi sagapenum (0,32 pC.), Gummi Asa foetida (0,28 pC.), Gummi opopanax, Rad. sumbuli, Rad. levistici, Rad. angelicae, Rad. imperatoriae, Rad. meu.

Nach Hlasiwetz und Grabowsky ist der in Alkohol lösliche Theil des Galbanums das beste Material zur Darstellung von Umbelliferon und die Ausbeute ist um so grösser bei je stärkerer Hitze die Destillation ausgeführt wurde. Das Destillat ist ein blau-grünes Oel, welches bald zu einem Brei von Krystallen erstarrt. Man kocht wiederholt mit Wasser aus und filtrirt durch nasse Filter. Das aus der Lösung auskrystallisirende Umbelliferon wird durch Umkrystallisiren gereinigt. (Mössmer).

Das Umbelliferon bildet farblose, rhombische Prismen, bisweilen von beträchtlicher Grösse. Es ist in kaltem Wasser nur wenig, in siedendem leicht löslich, von Alkohol und Aether wird es leicht gelöst. Es schmilzt bei 240° und sublimirt unzersetzt schon weit unter dem Schmelzpunkt. Die wässrige Lösung ist bei durchfallendem Licht farblos, bei reflectirtem schön blau; die Farbe wird durch Alkalien verstärkt, durch Säuren geschwächt oder aufgehoben.

Das Umbelliferon löst sich in den meisten Säuren, selbst in concentrirter Schwefelsäure unverändert; von Salpetersäure wird es oxydirt unter Bildung von Oxalsäure. Seine wässrige Lösung erzeugt nur mit basisch essigsaurem Blei einen Niederschlag (Zwenger).

Giesst man in eine Lösung von Umbelliferon in schwachem Weingeist Brom, so scheidet sich ein flockiges Product aus, welches aus siedendem Alkohol in bräunlichen, drusig verwachsenen Schüppchen krystallisirt und dessen Analyse der Formel: $\Theta_6H_2Br_2\Theta_2$ entspricht (Mössmer).

Wird Umbelliferon mit festem Aetzkali geschmolzen, so entsteht Resorcin (§. 1859.). Erhitzt man eine mit Natron schwach alkalisch gemachte Lösung längere Zeit mit Natriumamalgam, so bildet sich, wie es scheint durch Aufnahme von Wasserstoff, eine krystallisirbare Säure, die Umbellsäure. (Hlasiwetz und Grabowsky).

Das alkalische Product der Einwirkung von Natriumamalgam auf Umbelliferon wird mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether geschüttelt; der Aether verdunstet und der Rückstand in warmem Wasser gelöst. Man fällt durch Bleizucker eine kleine Menge eines Nebenproductes; entfernt aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff und dampft in gelinder Wärme ein, oder lässt freiwillig verdunsten. Man erhält so körnige Krystalle und Krystallkrusten von Umbellsäure. Die Säure ist in kaltem Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie giebt mit Eisenchlorid eine grüne Farbreaction, reducirt alkalische Kupferoxydlösung in der Hitze, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte; die alkoholische Lösung wird durch Einwirkung der Luft verändert. Die Analyse führt zu der Formel: $\Theta_9H_{10}\Theta_4$. Diese Formel scheint in der Zusammensetzung eines Kalk- und eines Barytsalzes, die übrigens beide nicht krystallisirt erhalten wurden, Bestätigung zu finden. Da die Umbellsäure beim Schmelzen mit Kali ebenfalls Resorcin liefert, so vermuthen Hlasiwetz und Grabowsky das Umbelli-

feron habe die Formel: $\Theta_9H_6\Theta_3$ (= $1^1/_2\,\Theta_6H_4\Theta_2$); sie geben folgende Bildungsgleichungen, von welchen die zweite entschieden unwahrscheinlich ist:

$$\underset{\text{Umbelliferon}}{\Theta_9H_6\Theta_3} + H_2 + H_2\Theta = \underset{\text{Umbellsäure}}{\Theta_9H_{10}\Theta_4}$$

$$\underset{\text{Umbelliferon}}{\Theta_9H_6\Theta_3} + 5\,\Theta = \underset{\text{Resorcin.}}{\Theta_6H_6\Theta_2} + 3\,\Theta\Theta_2$$

Homologe der Bihydroxylbenzole.

1861. Man kennt verschiedene Substanzen, die sich von den im Vorhergehenden beschriebenen Hydroxylbenzolen durch einen Mehrgehalt von $n\Theta H_2$ unterscheiden. Die mehrfach entwickelten theoretischen Ansichten zeigen, dass diese Substanzen in verschiedener Weise mit den Bihydroxylbenzolen homolog sein können, und es ist daher leicht verständlich, dass für die homologen Bihydroxylbenzole zahlreiche Isomerieen möglich sind.

I. Die Homologie kann zunächst darauf beruhen, dass die Substanzen, wie die Bihydroxylbenzole selbst, zwei Wasserreste enthalten, dass aber neben diesen Wasserresten, und unabhängig von ihnen, Alkoholradicale vorhanden sind. Diese wahren Homologen der Bihydroxylbenzole können als Bihydroxylderivate der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe angesehen werden, und es ist daher selbstverständlich, dass die Homologie, wie bei den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, auf verschiedenen Ursachen beruhen kann. Die als Seitenketten vorhandenen Alkoholradicale können entweder der Zahl nach verschieden sein, oder sie können in Bezug auf die Hydroxylgruppen verschiedene Orte einnehmen, etc.

II. Es kann andrerseits vorkommen, dass der Wasserstoff in einer, oder auch in beiden Hydroxylgruppen, durch Alkoholradicale vertreten ist. Derartige Substanzen erscheinen der empirischen Formel nach mit den Bihydroxylbenzolen homolog; es findet indess keine wahre Homologie statt; die betreffenden Körper sind vielmehr als Aetherarten der Bihydroxylderivate anzusehen.

III. Es ist einleuchtend, dass Verbindungen möglich sind, welche die Natur der beiden erwähnten Gruppen vereinigen. Von zwei Alkoholradicalen kann z. B. eines mit dem Kohlenstoff des Kerns in directer Verbindung stehen, während das andere in einem Wasserrest befindlich ist. Man hätte so den sauren Aether eines homologen Bihydroxylbenzols.

IV. Eine empirische Homologie kann endlich dadurch veranlasst werden, dass von den beiden Hydroxylgruppen nur eine in directer Verbindung mit dem Benzolkern steht, während sich die andere in einer kohlenstoffhaltigen Seitenkette befindet. Körper der Art sind hier nicht näher zu besprechen; sie sind als durch Veränderung der kohlenstoffhaltigen Seitenkette entstanden anzusehen und werden desshalb in einem späteren Abschnitt beschrieben. Beispielsweise mögen hier zwei Substanzen der Art erwähnt werden:

$C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2.OH\end{cases}$ Saligenin.

$C_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\CH_2.OH\end{cases}$ Anisalkohol.

Isomerieen. Die zahlreichen für die homologen Bihydroxylbenzole denkbaren Isomerieen sind so leicht verständlich, dass eine ausführliche Besprechung nicht nöthig scheint.

Für die wahren Homologen sind folgende Arten der Isomerie möglich.

Die als Seitenketten vorhandenen Alkoholradicale enthalten in Summe gleichviel Kohlenstoffatome, aber diese Kohlenstoffatome sind ungleich vertheilt. So wäre z. B. das Bihydroxyl-äthylbenzol isomer mit Bihydroxyl-dimethylbenzol.

Da drei verschiedene Modificationen des Bihydroxylbenzols selbst existiren, so ist es klar, dass jeder dieser Modificationen homologe Verbindungen entsprechen können, in welchen die beiden Hydroxylgruppen in entsprechender Weise gestellt sind. Es sind also zunächst drei Modificationen des Bihydroxyl-methylbenzols denkbar, von welchen eine dem Hydrochinon, die andere dem Resorcin, die dritte dem Brenzcatechin entspricht.

Für diejenigen Homologen, die sich von zweien dieser drei Modificationen des Bihydroxylbenzols ableiten, ist ausserdem noch eine andere Art von Isomerie denkbar. Schon Ein vorhandenes Alkoholradical kann in Bezug auf die Hydroxylgruppen anders gestellt sein, und so die Isomerie veranlassen. Eine Modification der drei Hydroxylbenzole, diejenige nämlich, bei welcher sich die zwei Wasserreste an den Orten 1 und 4 befinden, kann, für Abkömmlinge mit Einem Alkoholradical keine Isomerieen der Art veranlassen.

Die Isomerieen unter den Aetherarten der Bihydroxylbenzole sind leicht verständlich. Man hat z. B.:

$$C_6H_4\begin{cases}O.C_2H_5\\O.H\end{cases} \quad \text{isomer mit} \quad C_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\O.CH_3\end{cases}$$

Dass auch bei diesen Verbindungen der Ursprung zu berücksichtigen ist, dass also die gleichzusammengesetzten Aether der drei Modificationen des Bihydroxylbenzols unter sich isomer sind, versteht sich von selbst.

Die Aetherarten der Bihydroxylbenzole sind natürlich mit den wahren Homologen isomer. Z. B.:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\OH\end{cases} \quad \text{isomer mit} \quad C_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\OH\end{cases}$$

und

$$C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_2\\OH\\OH\end{cases} \quad \text{„} \quad \text{„} \quad C_6H_4\begin{cases}O.CH_3\\O.CH_3\end{cases}, \text{ etc.}$$

Berücksichtigt man weiter Verbindungen von der Constitution, die oben, unter III, besprochen wurde, so hat man beispielsweise folgende Isomerie:

$$\Theta_6H_3\begin{cases}\Theta H_3\\ \Theta.\Theta H_3\\ \Theta H\end{cases} \text{ isomer mit: } \Theta_6H_4\begin{cases}\Theta.\Theta H_3\\ \Theta.\Theta H_3\end{cases} \text{ und mit } \Theta_6H_2\begin{cases}(\Theta H_3)_2\\ \Theta H\\ \Theta H.\end{cases}$$

An diese Isomerieen schliessen sich dann noch die oben, unter IV besprochenen Verbindungen an, bei welchen die eine der beiden Hydroxylgruppen, oder beide in kohlenstoffhaltigen Seitenketten befindlich sind.

1862. Nach diesen Betrachtungen ist es leicht die dermalen bekannten, mit den Bihydroxylbenzolen homologen Substanzen so weit zu deuten, als es nach den für jeden einzelnen Körper vorliegenden Angaben möglich ist.

Man kennt die folgenden, hiergehörigen Substanzen:

$$\Theta_6H_6\,\Theta_2\begin{cases}\text{Hydrochinon.}\\ \text{Resorcin.}\\ \text{Brenzcatechin.}\end{cases}$$

$$\Theta_7H_8\,\Theta_2\begin{cases}\text{Orcin.}\\ \text{Homobrenzcatechin.}\\ \text{Guajacol.}\end{cases}$$

$$\Theta_8H_{10}\Theta_2\begin{cases}\text{Betaorcin.}\\ \text{Kreosol.}\\ \text{Veratrol.}\end{cases}$$

—

—

$\Theta_{12}H_{18}\Theta_2$ Thymoïlol.

Die Formel: $\Theta_7H_8\Theta_2$ kommt ausserdem dem Saligenin, die Formel: $\Theta_8H_{10}\Theta_2$ dem Anisalkohol zu, etc.

Alle diese Substanzen sind bis jetzt verhältnissmässig wenig untersucht.

Das Orcin und das Betaorcin können wohl als wahre Homologe des Resorcins angesehen werden; ebenso ist das Homobrenzcatechin, über welches übrigens so gut wie Nichts bekannt ist, wohl als ein wahres Homologe des Brenzcatechins zu betrachten. Man hätte dann folgende Formeln:

$\Theta_6H_4\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\end{cases}$	$\Theta_6H_3\begin{cases}\Theta H_3\\ \Theta H\\ \Theta H\end{cases}$	$\Theta_6H_2\begin{cases}\Theta H_3\\ \Theta H_3\\ \Theta H\\ \Theta H\end{cases}$
Resorcin.	Orcin.	Betaorcin.
Brenzcatechin.	Homobrenzcatechin.	—
Hydrochinon.	—	—

Das **Guajacol** und das **Kreosol** sind, nach Müller's Versuchen, als Methyläther eines um ΘH_2 ärmeren Bihydroxylderivats anzusehen. Sie liefern nämlich beim Behandeln mit Jodwasserstoff Methyljodid; nach folgenden Gleichungen:

Guajacol	$\Theta_7H_8\Theta_2 + HJ$	$=$	$\Theta H_3.J + \Theta_6H_6\Theta_2$	Brenzcatechin.
Kreosol	$\Theta_8H_{10}\Theta_2 + HJ$	$=$	$\Theta H_3.J + \Theta_7H_8\Theta_2$	Homobrenzcatechin.

Das Guajacol ist demnach als der Monomethyläther des Brenzcatechins anzusehen; es steht zu diesem in derselben Beziehung wie das Anisol (§. 1817) zum Phenol. Das Kreosol wäre der Monomethyläther einer mit dem Brenzcatechin homologen Substanz, und wenn man diese, wie dies oben geschah, für ein wahres Homologe des Brenzcatechins ansehen will, so hätte man folgende Formeln:

$$\Theta_6H_4\begin{cases}\Theta.\Theta H_3\\ \Theta H\end{cases} \qquad \Theta_6H_3\begin{cases}\Theta H_3\\ \Theta.\Theta H_3\\ \Theta H\end{cases}$$

Guajacol. Kreosol.

Das **Veratrol** ist nur sehr wenig untersucht; auch über die Constitution des Tymoïlols kann, den jetzt vorliegenden Angaben nach, Nichts gesagt werden.

Es sind endlich einzelne Körper bekannt, die mit dem vom Hydrochinon sich herleitenden Chinon (§. 1845) der empirischen Formel nach homolog sind. Es sind das Phloron (§. 1872) und das Thymoïl (§. 1873). An diese schliessen sich dann ausserdem noch einige Substanzen an, die als Chlorsubstitutionsproducte von mit dem Chinon homologen Körpern angesehen werden können. Sie sind §. 1874 beschrieben.

Wahre Homologe der Bihydroxylbenzole.

1863. Es wurde eben erwähnt, dass das Orcin und das Betaorcin mit einiger Wahrscheinlichkeit als wahre Homologe des Resorcins angesehen werden können, und dass das Homobrenzcatechin wahrscheinlich mit dem Brenzcatechin homolog ist.

Das Orcin und das Betaorcin sind wesentlich als Spaltungsproducte aromatischer Carbonsäuren erhalten worden, die aus verschiedenen Flechtenarten dargestellt werden können; das Orcin hat Hlasiwetz, in neuerer Zeit, auch durch Schmelzen der Aloë mit Kalihydrat erhalten, also in ganz ähnlicher Weise wie das Resorcin, welches beim Schmelzen von Galbanum, etc. mit Kali gebildet wird.

Das Betaorcin ist nur sehr wenig untersucht, es scheint dem Orcin ungemein ähnlich zu sein. Das Orcin schliesst sich nicht nur durch seine physikalischen Eigenschaften, sondern auch durch sein chemisches Verhalten eng an das Resorcin an. Es verbindet sich wie dieses mit

Ammoniak; man kann in ihm, wie im Resorcin, zwei Wasserstoffatome durch Säureradicale (Acetyl oder Benzoyl) ersetzen; es erzeugt, in denselben Bedingungen wie das Resorcin, Chlor- und Brom-substitutionsproducte, Sulfosäuren, etc.

Vom Homobrenzcatechin ist, wie schon erwähnt, kaum mehr als die Existenz nachgewiesen.

1864. Orcin: $\Theta_7H_6.\Theta H.\Theta H$ *). Diese Verbindung, welche Robiquet 1829 aus der Variolaria dealbata zuerst darstellte, scheint fertig gebildet in allen den Flechten vorzukommen, welche zur Darstellung von Orseille oder Lackmus benutzt werden können. Sie bildet ein Zersetzungsproduct zahlreicher aus Flechtenarten dargestellter Säuren und ätherartiger Substanzen, wie Orsellinsäure, Lecanorsäure, Erythrinsäure, Pikroerythrin, etc.; und entsteht wenn diese Verbindungen mit starken Basen gekocht oder für sich der trocknen Destillation unterworfen werden.

Die Bildung des Orcins aus Orsellinsäure ist der Erzeugung von Benzol aus Benzoësäure, oder der Entstehung von Brenzcatechin aus Protocatechusäure völlig analog:

$$\underset{\text{Orsellinsäure.}}{\Theta_8H_8\Theta_4} = \underset{\text{Orcin.}}{\Theta_7H_8\Theta_2} + \Theta\Theta_2$$

Der Entstehung aus anderen complicirter zusammengesetzten Flechtenstoffen geht in allen Fällen die Bildung von Orsellinsäure voraus. Z. B.:

$$\underset{\text{Lecanorsäure.}}{\Theta_{16}H_{14}\Theta_7} + H_2\Theta = \underset{\text{Orsellinsäure.}}{2\Theta_8H_8\Theta_4}$$

$$\underset{\text{Erythrin.}}{\Theta_{20}H_{22}\Theta_{10}} + 2H_2\Theta = \underset{\text{Erythrit.}}{\Theta_4H_{10}\Theta_4} + \underset{\text{Orsellinsäure.}}{2\Theta_8H_8\Theta_4}$$

$$\underset{\text{Pikroerythrit.}}{\Theta_{12}H_{16}\Theta_7} + H_2\Theta = \underset{\text{Erythrit.}}{\Theta_4H_{10}\Theta_4} + \underset{\text{Orsellinsäure.}}{\Theta_8H_8\Theta_4}$$

Wie Hlasiwetz **) in neuester Zeit gefunden, entstehen reichliche Mengen von Orcin, gleichzeitig mit Paraoxybenzoësäure, beim Schmelzen von Aloë mit Kalihydrat.

---

*) Vgl. bes.: Robiquet, Ann. chim. phys. [2] XLII. 245; LVIII. 320. Liebig u. Will, Ann. Chem. Pharm. XXVII. 147. — Dumas, ibid. XXVII. 140. — Schunk, ibid. XLI. 159: LIV. 269. — Gerhardt, Compt. chim. 1845. 287. — Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. LXVIII. 93, 99. — De Luynes, Ann. Chem. Pharm. CXXVIII. 332.; CXXX. 31; CXXXVI. 72. — Lamparter, ibid. CXXXIV. 256.

**) Hlasiwetz u. Barth, ibid. CXXXIV. 287.

Zur Darstellung des Orcins macerirt man, nach Stenhouse, eine Roccella- oder eine Lecanora-art mit Kalkmilch, welche die Flechtensäure aufnimmt, kocht die colirte alkalische Flüssigkeit, behufs Spaltung dieser Säuren etc., einige Stunden in einem offenen Gefässe, entfernt durch Kohlensäure den Kalk, verdampft im Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit siedendem Alkohol aus. Die nach einigen Tagen aus der stark eingeengten weingeistigen Lösung angeschossenen, tief braunrothen Krystalle werden zwischen Papier gepresst und aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt.

De Luynes empfiehlt als zweckmässigsten Weg zur Gewinnung des Orcins, Erythrinsäure mit Kalk unter verstärktem Drucke auf 150° zu erhitzen.

Vollkommen farbloses Orcin erhält man bei Zersetzung von Orsellsäure durch längeres Sieden derselben mit Wasser und rasches Einengen. Ein gefärbtes Product reinigt man am am leichtesten durch Destillation; oder auch durch längeres Kochen der wässrigen Lösung mit Thonerde- oder Eisenoxydhydrat, welche den Farbstoff mit niederreissen.

Das Orcin krystallisirt aus der syrupdicken, wässrigen Lösung in farblosen, sechsseitigen Prismen des monoklinischen Systems. Die Krystalle stellen ein Hydrat $\Theta_8H_8\Theta_2 + H_2\Theta$ dar; sie schmelzen bei 58° und verlieren dabei den Wassergehalt; das wasserfreie Orcin schmilzt bei 86° und siedet unzersetzt gegen 290°. Bei langsamem Erhitzen sublimirt es in Nadeln. Es schmeckt süss und ekelerregend und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. An der Luft oder im Lichte nimmt es bald eine röthliche Farbe an. Die wässrige Lösung wird durch neutrale Metallsalze nicht gefällt; sie erzeugt mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag und färbt sich mit Eisenchlorid tief schwarzviolett. Sie giebt mit salpetersaurem Silber nur auf Ammoniakzusatz einen Niederschlag, der beim Kochen mit der Flüssigkeit metallisches Silber abscheidet. Schmelzendes Orcin zersetzt trocknes kohlensaures Natron unter Entwicklung von Kohlensäure, und eine wässrige Orcinlösung scheidet aus kieselsaurem Kali Kieselsäure ab.

Mit Chlor oder Brom erzeugt das Orcin Substitutionsproducte; durch Chlorjod geht es in Trijodorcin über. Concentrirte Schwefelsäure führt es bei längerem Erwärmen auf 60° bis 80° in Bisulfoorcinsäure §. 1958 über; ebenso wirkt Schwefelsäureanhydrid. Orcin entzündet sich mit Salpetersäuremonohydrat; in gewöhnlicher Salpetersäure löst es sich auf; die Lösung färbt sich beim Erwärmen roth und setzt eine rothe, harzartige Masse ab, die in Alkohol und in Säuren löslich ist; bei fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Die Dämpfe der gewöhnlichen Salpetersäure färben das trockene Orcin erst braun, dann roth und verwandeln es zuletzt vollständig in einen rothen Farbstoff, der in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und Wolle und Seide direct roth färbt. Beim Erhitzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt das Orcin einen braunen Niederschlag; Chlorkalk erzeugt mit Orcin eine tief violette Färbung, die bald durch Braun in Gelb umschlägt. Die Lösung des Orcins in Alkalien absorbirt

rasch Sauerstoff und färbt sich roth oder braun. Mit völlig trockenem Ammoniak geht das Orcin eine feste Verbindung ein, die krystallisirt erhalten werden kann (De Luynes). Wirken gleichzeitig Ammoniak und Sauerstoff auf feuchtes Orcin ein, so entsteht Orceïn. In Berührung mit den Chloriden organischer Säureradicale tauscht das Orcin den dem Hydroxyl zugehörigen Wasserstoff gegen jene Radicale aus und erzeugt ätherartige Verbindungen, die den aus Phenol auf gleiche Art entstehenden analog sind.

Essigsäureorcinäther*), Biacetylorcin: $\Theta_7H_6.(\Theta_2H_3\Theta.\Theta)(\Theta_2H_3\Theta.\Theta)$. Essigsäure nnd Orcin wirken selbst bei lang fortgesetztem Erhitzen auf 100° nicht auf einander ein; dagegen erzeugt Chloracetyl schon in der Kälte unter heftiger Salzsäureentwicklung Biacetylorcin, das durch Wasser, Behandlung mit kohlensaurem Natron und Ausziehen mit Aether und Verdunstenlassen gereinigt wird. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, schmilzt bei 25° und lässt sich, fast ohne Zersetzung zu erleiden, verflüchtigen. In Wasser ist es kaum löslich, Alkohol und Aether lösen es leicht. Alkalien sind kalt ohne Einwirkung; beim Erwärmen damit verseift sich die Verbindung mit Leichtigkeit. Mit Sauerstoff und Ammoniak in Berührung liefert das Biacetylorcin, wie das Orcin selbst, Orceïn (De Luynes).

Das aus Chlorbutyryl und Orcin auf dieselbe Art zu erhaltende Buttersäureorcin oder Dibutyrylorcin ist flüssig, verhält sich sonst der vorigen Verbindung analog.

Auch Succinylchlorid wirkt auf Orcin ein; das Product ist nicht untersucht.

Eine Verbindung von Orcin mit Stearinsäure entsteht nach Berthelot**) durch mehrstündiges Erhitzen von Orcin mit Stearinsäure auf 250° und bildet nach gehöriger Reinigung eine in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff lösliche, wachsartige Masse, die bei vorsichtigem Erhitzen ohne Rückstand verflüchtigt werden kann.

Orcin-Ammoniak***): $\Theta_7H_8\Theta_2 + NH_3$ scheidet sich beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine Auflösung von Orcin in wasserfreiem Aether in farblosen Krystallen aus, die in feuchter Luft sehr rasch zerfliessen und in einen rothen Farbstoff übergehen (De Luynes).

Substitutionsproducte des Orcins. Man kennt nur ein Chlorsubstitutionsproduct, das Trichlororcin; ebenso ist bis jetzt nur ein Jodsubstitut, das Trijodorcin, erhalten worden; dagegen sind zwei Bromderivate beschrieben, das Mono- und das Tribromorcin.

Trichlororcin†): $\Theta_7H_3Cl_3.\Theta H.\Theta H$. Stenhouse und Schunk erhielten diese Verbindung bei Einwirkung von Chlorgas auf Orcin als krystallinische Masse; doch gelang es ihnen nicht, sie von einem hartnäckig anhaftenden braunen Harze zu befreien; man gewinnt dieselbe, nach De Luynes, in reinem Zustande durch

*) Luynes, Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 72.

**) ibid. CXII. 362.

***) Luynes, Jahresber. 1865. 592.

†) Schunk, Ann. Chem. Pharm. LIV. 271. — Stenhouse, ibid. LXVII. 97. — Luynes, ibid. CXXX. 34.

Behandlung von Orcin mit chlorsaurem Kali und Salzsäure. Sie löst sich in siedendem Wasser und in Alkohol und krystallisirt aus letzterem in farblosen Nadeln, die bei 159° schmelzen. Stärker erhitzt sublimirt sie zum Theil unzersetzt.

Monobromorcin *): $\Theta_7H_5Br.\Theta H.\Theta H$. Zur Darstellung dieser Verbindung vermischt man eine wässerige Orcinlösung mit Bromwasser, in solchen Mengen, dass auf 1 Mol. Orcin 1 Mol. Brom in Wirkung tritt, die Flüssigkeit scheidet bald die Verbindung in wasserfreien Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. (Lamparter.)

Das Bromorcin schmilzt bei 135°, beginnt bei 100° zu sublimiren und wird bei höherer Temperatur zersetzt. Es löst sich mässig leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser; dagegen sehr leicht in Alkohol und Aether. Mit bas. essigsaurem Blei erzeugt es einen weissen Niederschlag.

Tribromorcin **): $\Theta_7H_3Br_3(\Theta H)_2$. Durch Behandlung von Orcin mit überschüssigem Brom ist diese Verbindung nur schwierig rein zu erhalten; setzt man aber langsam Bromwasser zu einer wässrigen Orcinlösung, so entsteht ein fast farbloser Niederschlag von Tribromorcin, das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht gereinigt werden kann. Dieselbe Verbindung entsteht, nach Hesse, bei Einwirkung von Brom auf Orsellsäure. — Das Tribromorcin krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nadeln, oder in schwach röthlichen Prismen. Es schmilzt bei 103°, ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether. In höherer Temperatur zersetzt es sich unter Entwicklung von Bromwasserstoff und liefert ein krystallinisch erstarrendes Destillat. Es färbt sich mit Kalilauge tief violettbraun.

Trijodorcin: $\Theta_7H_3J_3(\Theta H)_2$ erhielt Stenhouse ***) durch vorsichtiges Eintröpfeln von Dreifach-Chlorjod in eine verdünnte, im Ueberschuss bleibende wässrige Orcinlösung; es fällt hierbei eine gelbbraune, klebende Masse zu Boden, die mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht wird. Beim Erkalten des stark eingeengten Filtrates scheidet sich die Verbindung in Krystallen aus, die durch Waschen mit kaltem Schwefelkohlenstoff und wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist gereinigt werden. Es stellt durchsichtige, bräunliche Tafeln dar, die sich sehr leicht in Schwefelkohlenstoff oder Aether, mässig in Alkohol und nicht in Wasser lösen. Bei 100° werden sie braun; kaustische Alkalien lösen sie mit tief brauner Farbe; auch Salpetersäure löst sie unter Zersetzung.

Orcëin †), Flechtenroth: $\Theta_7H_7N\Theta_3$? Diese Substanz macht einen Hauptbestandtheil der Orseille des Handels aus; sie entsteht aus Orcin bei gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff, nach Gerhardt vielleicht nach der Gleichung: 1865.

$$\Theta_7H_8\Theta_2 + NH_3 + \Theta_2 = \underset{\text{Orcëin.}}{\Theta_7H_7N\Theta_3} + H_2\Theta$$

*) Lamparter, Ann. Chem. Pharm. CXXXIV. 258.

**) Stenhouse, ibid. LXVIII. 96. — Laurent und Gerhardt, Journ. prakt. Chem. XLV. 304. — Lamparter, Ann. Chem. Pharm. CXXXIV. 257. — Hesse, ibid. CXVII. 312.

***) Jahresber. 1864. 550.

†) Robiquet, Ann. Chem. Pharm. XV. 289. — Dumas, ibid. XXVII. 145. — Kane, ibid. XXXIX. 88.

Zur Darstellung von Orceïn lässt man gepulvertes Orcin 24 Stunden in feuchter, ammoniakhaltiger Luft stehen, löst die nun roth gewordene Masse in Wasser, säuert mit Essigsäure an, wodurch das Orceïn in Form rother Flocken gefällt wird.

Es ist ein amorphes, rothes Pulver, das in Wasser wenig, dagegen leicht und mit scharlachrother Farbe in Alkohol löslich ist. Auch Alkalien lösen es leicht mit Purpurfarbe, Aether löst es kaum. Aus seinen Lösungen in Wasser oder Alkalien wird es durch neutrale Salze wieder abgeschieden; aus der alkoholischen Lösung ist es durch Wasser fällbar. Sein chemisches Verhalten ist sehr wenig untersucht: beim Kochen mit Alkalien entwickelt es Ammoniak; durch Behandlung mit Reductionsmitteln wird es entfärbt. Mit Metalloxyden bildet es rothe Lacke, die durch Vermischen einer alkalischen Orcinlösung mit Metallsalzen erhalten werden. (De Luynes).

Orseille*). Flechten und aus Flechten dargestellte Farbstoffe sind schon seit lange, vielleicht schon von den Römern, zum Färben angewandt worden; ihr färbendes Princip ist, wie es scheint, wesentlich Orceïn. Die Flechtenfarbstoffe werden je nach der Art der Darstellung als Orseille, Cudbear, Persio, etc. bezeichnet. Zu ihrer Darstellung dienen namentlich Roccella- und Variolaria-arten, also dieselben Flechten, welche Erythrin, Lecanorsäure, etc. liefern, durch deren Zersetzung Orcin erhalten werden kann. In Frankreich, wo viel Orseille verarbeitet wird, unterscheidet man wesentlich zwei Arten: Orseille de Mer, und Orseille de terre. Die erstere wird aus Roccellaarten (R. tinctoria und fuciformis) dargestellt, die von Madagascar, Lima, Angola, von den canarischen Inseln, dem Cap-Vert, Madeira, Sardinien, etc. bezogen werden. Zur Darstellung der letzteren dienen die auf den felsigen Gebirgen der Pyrenäen und der Schweiz gesammelten Variolariaarten (V. dealbata, V. orcina, etc.) und die von Scandinavien kommende Lecanora tartarea.

Zur Darstellung der Orseille verfuhr man früher meist in folgender Weise. 100 Kilogr. zermahlene Flechten wurden in einem hölzernen Kasten mit 240 Liter Urin übergossen und häufig umgerührt. Nach einigen Tagen setzt man Kalk (5 Kilogr), Arsenige Säure ($^1/_8$ Kilogr) und Alaun ($^1/_8$ Kilogr.) zu. Es tritt bald eine Art Gährung ein, während welcher oft umgerührt werden muss. Nach einigen Tagen setzt man nochmals Kalk zu, und lässt dann noch 4 bis 6 Wochen unter zeitweisem Umrühren stehen. Statt Urin und Kalk, die offenbar durch das sich bildende Ammoniak wirken, benutzte man dann später Ammoniakwasser; auf 1 Th. Flechten 5 Theile Ammoniak von 0,97 sp. Gew. Die gefärbte Lösung wird entweder direct zum Färben verwandt; oder es wird daraus durch Eindampfen ein Orseille-extract, der Orseille-Carmin dargestellt.

In neuerer Zeit werden meist die den Farbstoff erzeugenden Substanzen zunächst von der Holzfaser, etc. getrennt und dann in Farbstoff umgewandelt. Diese Trennung kann, nach Frezon, schon durch mechanische Aufarbeitung er-

*) Vgl. bes. Kane, Ann. Chem. Pharm. XXXIX. 25; Handwörterbuch, V. 743; Schützenberger, Traité des matières colorantes (Paris 1867.) II. 366; Hofmann, Intern. Exhibition. Report. 117.

reicht werden, da die farberzeugenden Substanzen sich nur auf der Aussenseite der Flechten finden und wenig anhaften. Man zerreibt also mit Wasser, filtrirt durch groben Filz und verarbeitet das Filtrat. Zweckmässiger scheint es die Orcin-erzeugenden Säuren durch Kalkmilch (Stenhouse) oder durch Ammoniakflüssigkeit auszuziehen, sie aus der Lösung durch Salzsäure zu fällen und dann wieder in Ammoniak zu lösen. In England wird die Extraction meist mit Kalk ausgeführt, und so eine Art Orseillextract dargestellt, der als trockenes Pulver in den Handel kommt und als Cudbear oder Persio bezeichnet wird.

In Frankreich wird seit 1857 eine sehr schöne Farbe durch Extraction mit Ammoniak dargestellt und als pourpre française bezeichnet. Guinon, Marnas und Bonnet ziehen die Flechten kalt mit Ammoniak aus, fällen die Lösung mit Salzsäure und lösen wieder in Ammoniak. Sobald die Flüssigkeit beim Stehen, bei etwa 20°, eine tiefkirschrothe Farbe angenommen hat, wird sie in flachen Gefässen, bei einer Temperatur, die 60°—70° nicht übersteigen darf, eingedampft. Aus der violetten Lösung fällt Salzsäure einen tief rothen Farbstoff. Wird die durch Eindampfen concentrirte, ammoniakalische Lösung mit Chlorcalcium oder mit Alaun versetzt, so scheiden sich prachtvoll violette Farblacke aus, während ein rother Farbstoff in den Mutterlaugen bleibt.

Nach Schützenberger kann aus dem Kalklack durch Behandlung mit Oxalsäure, Ausziehen mit siedendem Alkohol und Verdunsten der rothe Farbstoff krystallisirt erhalten werden.

Es wurde schon erwähnt, dass das färbende Princip der Orseille offenbar wesentlich Orceïn ist. Aus käuflicher Orseille hat indessen Kane *), ausser Orceïn, noch einige andere Körper dargestellt, die bis jetzt wenig untersucht sind; er nennt sie: Azoerythrin, Alphaorceïn, Betaorceïn und Erythroleïnsäure. Da sehr viele Flechten Säuren enthalten, welche statt des Orcins das Betaorcin (§. 1866) liefern, und da dieses mit Ammoniak leicht eine rothe Farbe bildet, so enthält die Orseille vielleicht noch ein dem Orceïn analoges, aus Beta-orcin entstehendes Product.

Lackmus. Der Lackmus wird aus denselben Flechten dargestellt wie die Orseille. Sein färbendes Princip ist dem Orceïn sehr ähnlich; es entsteht wie dieses aus Orcin und ist vielleicht nur das Product einer weitergehenden Oxydation.

De Luynes **) hat vor Kurzem gezeigt, dass aus reinem Orcin der Farbstoff des Lackmus erhalten werden kann. Erwärmt man Orcin mit 1 Th. wässrigem Ammoniak, 25 Th. krystallisirtem kohlensaurem Natron und 5 Th. Wasser vier bis fünf Tage, unter öfterem Umschütteln, in einem unvollständig verschlossenen Gefäss auf 60° — 80°, so entsteht eine dunkel blauviolette Flüssigkeit, aus der Salzsäure den reinen Farbstoff fällt. Er trocknet zu unregelmässigen Massen von metallischem Reflex ein; er löst sich in Wasser nur wenig, mit weinrother Farbe, die durch Säuren zwiebelroth, durch Alkalien blauviolett wird. Von Alkohol wird er leicht mit rother, von Aether mit gelber Farbe gelöst; in Benzol und Schwefelkohlenstoff ist er unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit blauvioletter Farbe; durch Zusatz von viel Wasser wird die Flüssigkeit hellroth.

*) Ann. Chem. Pharm. XXXIX. 38.
**) Jahresb. 1864. 551.

Gelis *) hatte schon vor längerer Zeit gezeigt, dass aus Roccella tinctoria, und anderen Flechten, statt der Orseille stets die blaue Farbe des Lackmus erhalten wird, wenn bei der Darstellung des Farbstoffs kohlensaure Alkalien zugegen sind. 2 Th. Roccella und 1 Th. kohlensaures Kali wurden wiederholt mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet; die Masse wurde bald braun und schmutzig roth, nach 20—25 Tagen purpurfarben und nach 40 Tagen rein blau, mit allen Eigenschaften des Lackmusfarbstoffes. Die Darstellung des käuflichen Lackmus war lange ein Geheimniss; er wird wesentlich in Holland aus Roccella-, Variolaria- und Lecanora-arten dargestellt. Das Verfahren ist der älteren Methode zur Bereitung der Orseille sehr ähnlich; nur wird ausser Urin und Kalk noch kohlensaures Kali zugesetzt. Die blaue Flüssigkeit wird schliesslich durch Zusatz von Kreide oder Gyps verdickt, in Kuchen geformt und getrocknet.

Der käufliche Lackmus ist wesentlich von Kane **) untersucht worden. Sein Hauptbestandtheil wird als Azolitmin bezeichnet; neben diesem enthält er noch: Spaniolitmin, Erythrolitmin und Erythroleïn. Die Zusammensetzung aller dieser Substanzen ist nicht mit Sicherheit festgestellt. Das Azolitmin ist ein braunrothes, in Wasser und Alkohol wenig lösliches Pulver; die Lösung ist roth und wird durch Alkalien blau. Reducirende Substanzen führen das Azolitmin in einen farblosen Körper über, den Kane Leukazolitmin nennt. Die Analysen des Azolitmin's entsprechen annähernd der Formel $\Theta_7H_7N\Theta_4$; es enthielte demnach ein Atom Sauerstoff mehr wie das Orceïn, und seine Bildung erklärt sich vielleicht dadurch, dass das Orcin bei Anwesenheit kohlensaurer Alkalien den Sauerstoff rascher absorbirt als bei Anwesenheit von Ammoniak allein.

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich, dass der käufliche Lackmus, der zur Bereitung des blauen Reagenspapiers verwendet wird, als färbendes Princip das Kalisalz einer Substanz enthält, die schwach saure Eigenschaften besitzt. Alle Körper, welche diese salzartige Verbindung zersetzen, also namentlich Säuren, erzeugen die Farbe des freien Farbstoffs, etc.

1866. **Betaorcin** ***): $\Theta_8H_8.\Theta H.\Theta H$. Diese, dem Orcin homologe Verbindung entsteht aus verschiedenen Flechtenstoffen, nämlich Usninsäure und aus Betapikroerythrin in ähnlicher Weise, wie das Orcin aus Lecanorsäure und aus Pikro-Erythrin. Der Erzeugung des Betaorcins geht wahrscheinlich die Bildung von Everninsäure voraus, gerade so wie der Entstehung des Orcins, das Auftreten von Orsellinsäure. Aus der durch Spaltung von Evernsäure erhaltenen Everninsäure ist zwar noch kein Betaorcin dargestellt, doch hat man beobachtet, dass diese letztere sich in höherer Temperatur unter Erzeugung eines krystallinischen Sublimates zerlegt. Nach dieser Annahme hätte man für seine Entstehung die folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Everninsäure.}}{\Theta_9H_{10}\Theta_4} = \underset{\text{Betaorcin.}}{\Theta_8H_{10}\Theta_2} + \Theta\Theta_2$$

---

*) Gelis, Journal de Pharm. XXIV. 277.

**) Ann. Chem. Pharm. XXXIX. 50.

***) Stenhouse (1848), Ann. Chem. Pharm. LXVIII. 104; Mentschutkin, Jahresber. 1864. 548; Lamparter Ann. Chem. Pharm. CXXXIV. 243.

$$\underset{\text{Usninsäure.}}{C_{18}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Everninsäure.}}{2\ C_9H_{10}O_4}$$

$$\underset{\text{Betapikroerythrin.}}{C_{13}H_{18}O_8} + 2\ H_2O = \underset{\text{Everninsäure.}}{C_9H_{10}O_4} + \underset{\text{Erythrit.}}{C_4H_{10}O_4}$$

Zur Darstellung des Betaorcins aus Usninsäure unterwirft man diese am zweckmässigsten der trocknen Destillation; das Betaorcin setzt sich hierbei z. Th. im Retortenhalse in gelben Krystallen ab, z. Th. geht es, gemengt mit einer theerartigen Flüssigkeit, in die Vorlage über, während eine grosse Menge einer porösen Kohle in der Retorte zurückbleibt. Durch wiederholtes Auskochen des Destillates mit viel Wasser, Verdampfen der wässrigen Auszüge zur Syrupconsistenz und Umkrystallisiren der nach einigen Tagen angeschossenen Krystalle aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle und zuletzt aus schwachem Alkohol erhält man es rein. Betaorcin kann auch durch Kochen der Usninsäure mit Kalilauge oder Barytwasser dargestellt werden; doch ist diese Methode weniger vortheilhaft. Aus Betapikroerythrin gewinnt man es durch Kochen mit heiss gesättigtem Barytwasser, Verdampfen der mit verdünnter Schwefelsäure von Baryt befreiten Lösung zur Trockne und Extrahiren des Rückstandes mit Aether, der nur das Betaorcin löst und den Erythrit zurücklässt.

Das Betaorcin bildet farblose Krystalle von starkem Glanz, die in kaltem Wasser mässig löslich sind, aber von heissem Wasser, Alkohol oder Aether sehr leicht gelöst werden. Es schmilzt noch nicht bei 109° und sublimirt in höherer Temperatur unzersetzt. Die wässrige Lösung besitzt einen schwach süsslichen Geschmack und reagirt neutral. Mit Ammoniak färbt sich das Betaorcin nach wenigen Minuten tief blutroth und mit ätzendem oder kohlensaurem Kali erzeugt es einen purpurrothen Farbstoff. Chlorkalklösung giebt selbst mit Spuren von Betaorcin noch eine tief blutrothe Färbung. Die weingeistige Lösung des Betaorcins erzeugt mit Bleiessig einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, der sich an der Luft fast augenblicklich tief roth färbt.

1867. Homobrenzcatechin: $C_8H_8O_2$. Nach vorläufigen Angaben von H. Müller entsteht diese, dem Brenzcatechin homologe Substanz bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Kreosol (§. 1868.). Man erhitzt entweder mit concentrirter Jodwasserstoffsäure zum Sieden, oder man bringt zweckmässiger zu dem mit Wasser gesättigten Kreosol Phosphor, trägt allmälig Jod ein und erwärmt. Die wässrige Lösung wird mit kohlensaurem Baryt gekocht und dem Filtrat Bleizuckerlösung zugefügt. Der Niederschlag wird in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingedampft. Das Homobrenzcatechin ist ohne Zersetz-

---

*) Jahresb. 1864. 525.

ung destillirbar; es zeigt ein dem Brenzcatechin sehr ähnliches Verhalten, ist aber bis jetzt nicht krystallisirt erhalten worden.

Aetherarten der Bihydroxylderivate.

1868. Man hat bis jetzt aus keinem der im Vorhergehenden beschriebenen Bihydroxylderivate des Benzols oder der mit ihm homologen Kohlenwasserstoffe ätherartige Verbindungen mit Alkoholradicalen dargestellt; aber man kennt, wie schon erwähnt (§. 1837.) zwei Verbindungen, die, ihrem Verhalten nach, als Monomethyläther solcher Bihydroxylderivate angesehen werden müssen. Es sind dies das Guajacol und das Kreosol, zwei Substanzen, die im Buchenholztheer und unter den Producten der trocknen Destillation des Guajacharzes aufgefunden worden sind. Gelegentlich der Specialbeschreibung dieser Körper und bei Beschreibung ihrer Chlorderivate (§. 1874.) wird erwähnt werden, dass wahrscheinlich noch andere Substanzen von ähnlicher Constitution existiren, die mit diesen beiden Verbindungen homolog sind.

Die Zersetzung, welche das Guajacol und das Kreosol durch Jodwasserstoff erleiden und durch welche diese Körper als Methyläther charakterisirt werden, wurde §. 1862. schon besprochen. Hier muss noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass das Gesammtverhalten beider Substanzen mit den dort mitgetheilten Ansichten über ihre Constitution in Uebereinstimmung steht. In beiden finden sich sowohl die charakteristischen Eigenschaften der Phenole, als die der Anisole. Sie liefern mit Alkalien salzartige Verbindungen, welche den aus Phenolen dargestellten völlig analog sind; sie werden andrerseits, wie die Anisole, von Alkalien nicht verseift, während sie durch Einwirkung von Jodwasserstoff Spaltung erleiden.

1869. Guajacol und Kreosol*). Diese beiden Substanzen, die wie schon erwähnt, als saure Methyläther des Brenzcatechins (§. 1857) und seines nächst höheren Homologen anzusehen sind, finden sich in dem durch trockne Destillation von Buchenholz gewonnenen Theer und machen den charakteristischen Bestandtheil des daraus dargestellten „Kreosots" aus. Sie sind ausserdem unter den Producten der trocknen Destillation des Guajacharzes enthalten, und zwar finden sie sich in dem in Kalilauge löslichen Theil, der jetzt gewöhnlich als „rohes Guajacol" seltener als guajacylige Säure bezeichnet wird. Sie wurden von Gorup-Besanez, Deville, Völkel und besonders von Hlasiwetz untersucht. H. Müller erkannte sie als Aetherarten.

Darstellung. Kreosot aus Buchenholztheer oder auch rohes Guajacol wird wiederholt mit mässig starkem Ammoniak umgeschüttelt, von der stark ge-

*) Vgl. bes. Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. CVI. 339. H. Müller, Jahresber. 1864. 525.

färbten Lauge getrennt, mit Wasser gewaschen und rectificirt; hierauf in dem gleichen Volum Aether gelöst und mit einem geringen Ueberschuss von sehr concentrirter alkoholischer Kalilösung versetzt, wodurch das Ganze zu einem Brei feiner Nadeln erstarrt. Die so gewonnene Kaliverbindung wird bei Luftabschluss aus Aether umkrystallisirt, in Wasser gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure oder Oxalsäure zersetzt; das niederfallende Oel mit Wasser gewaschen, durch Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 150° bis 160° getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Die gegen 205° übergehenden Parthieen entsprechen der Formel des Guajacols $\Theta_7H_8\Theta_2$; die bei 219° siedende Fraction hat die Zusammensetzung des Kreosols $\Theta_8H_{10}\Theta_2$, während der noch höher siedende Theil die Verbindung $\Theta_9H_{12}\Theta_2$ und vielleicht noch höhere Homologe zu enthalten scheint.

Guajacol von verschiedenen Darstellungen, sowie Buchenholztheerkreosot von verschiedenem Ursprung verhalten sich übrigens in soweit nicht immer ganz gleich, als sie verschiedene Mengen der einzelnen Verbindungen liefern können, was von der Temperatur, bei der man destillirt, von der Qualität des Holzes, und wahrscheinlich auch von der Art der Behandlung mit Alkalien abhängen mag.

Guajacol. $\Theta_7H_8\Theta_2$. Ueber das reine Guajacol liegen nur wenige Angaben vor; es stellt ein farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum dar, das gegen 205° unzersetzt siedet und bei 13° das spec. Gew. 1,117 besitzt. Es hat einen angenehmen, aromatischen Geruch und brennenden Geschmack. Es löst sich kaum in Wasser, dagegen in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und concentrirter Essigsäure.

Guajacol zersetzt nicht die kohlensauren Salze, dagegen erstarrt es mit concentrirtem Ammoniak zur Krystallmasse; es erzeugt mit fixen Alkalien und alkalischen Erden krystallisirbare Salze, die in Wasser sehr löslich sind und auch von Alkohol und Aether, besonders in der Wärme, leicht gelöst werden. Alle diese Verbindungen sind in Lösung sehr unbeständig; sie werden besonders bei Gegenwart von überschüssigen Basen an der Luft rasch verändert, wobei sich die Lösungen der Alkalisalze sehr bald grün oder braun, die der Salze mit alkalischen Erden blau färben. Mit Chlor und Brom erzeugt das Guajacol krystallisirbare, nicht näher untersuchte Substitutionsproducte; durch Salpetersäure wird es unter stürmischer Einwirkung in Oxalsäure übergeführt. Die alkoholische Lösung des Guajacols reducirt Gold- und Silbersalze zu Metall, Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze zu Oxydul. (Hlasiwetz).

Wird Guajacol mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt, so bildet sich Jodmethyl, neben einer andern Substanz, die Brenzcatechin zu sein scheint (H. Müller)*).

Kreosol. $\Theta_8H_{10}\Theta_2$. Das Kreosol ist dem eben beschriebenen

*) Privatmittheilung.

Guajacol ausserordentlich ähnlich; es unterscheidet sich von diesem hauptsächlich durch den bei 219° liegenden Siedpunkt. Sein spec. Gew. beträgt 1,0894 bei 13°; sein Geruch ist von dem des rohen Kreosots durchaus verschieden; er ist fast vanilleartig, erinnert an Perubalsam und ist besonders in der Verdünnung sehr angenehm. In Wasser ist es kaum löslich; mit Alkohol, Aether und Eisessig mischt es sich nach allen Verhältnissen. Es reducirt beim Erwärmen Silberlösung spiegelnd. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief grün. Mit Ammoniak erstarrt es augenblicklich krystallinisch; die entstehende Verbindung verliert an der Luft und im leeren Raume rasch das Ammoniak und verflüssigt sich. Mit Alkalien und alkalischen Erden geht es salzartige Verbindungen ein.

Durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wird es bei längerem Sieden zerlegt in Jodmethyl und Homobrenzcatechin. §. 1867.

Salze. Kreosolkalium: $\Theta_8H_9K\Theta_2 + 2\ H_2\Theta$ wird durch Vermischen einer concentrirten ätherischen Lösung von Kreosol mit der erforderlichen Menge starker alkoholischer Kalilösung dargestellt; durch Waschen mit Aether erhält man es rein. Dasselbe Salz entsteht ausserdem, wenn man in auf 130° bis 140° erhitztes Kreosol so lange Kalium einträgt, als sich noch Einwirkung zeigt. Die Verbindung bildet farblose Nadeln, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Das Krystallwasser entweicht vollständig bei 80° bis 90°.

Ausser diesem Salz existirt noch eine andere Kaliverbindung des Kreosols, der die Formel $\Theta_8H_9K\Theta_2 + \Theta_8H_{10}\Theta_2 + H_2\Theta$ zukommt, und die durch Auflösen von Kalium in Kreosol bei einer 90° nicht übersteigenden Temperatur erhalten wird. Dieses Salz ist dem neutralen Salz sehr ähnlich, wird aber von Wasser unter Abscheidung von Kreosol zersetzt. Es verliert sein Krystallwasser zwischen 80° und 90°.

Die Natriumverbindungen werden wie die Kaliumverbindungen dargestellt, sind aber ihrer grösseren Löslichkeit wegen schwer in Krystallen zu erhalten.

Kreosolbaryum: $(\Theta_8H_9\Theta_2)_2Ba + 3\ H_2\Theta$ entsteht beim Auflösen von Aetzbaryt in erwärmtem Kreosol und scheidet sich in weissen, atlasglänzenden Schuppen aus. Die Bleiverbindung fällt beim Vermischen der Lösung des neutralen Kalisalzes mit Bleizuckerlösung als voluminöser, weisser Niederschlag, der etwas in Wasser löslich ist.

Die Aethylverbindung: $\Theta_8H_9(\Theta_2H_5)\Theta_2$ entsteht durch Zersetzung des neutralen Kalisalzes mit Jodäthyl bei 100°, und wird durch Waschen mit Wasser, Trocknen und Rectificiren gereinigt. Sie bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, von schwach aromatischem Geruch. Die ätherische Lösung zersetzt sich auf Zusatz von alkoholischem Kali und liefert Krystalle des neutralen Kalisalzes. (Hlasiwetz).

1870. Kreosot*). Reichenbach hat 1832 aus Buchenholztheer, sowie aus rohem

*) Vgl. besonders: Reichenbach, Schweigers Journ. LXVI. 301. u. 345. LXVII. 1 u. 57; LXVIII. 352. Gorup-Besanez, Ann. Chem. Pharm. LXXVIII. 231; LXXXVI. 223; XCVI. 39; Völkel, ibid. LXXXVI. 66; Hlasiwetz, ibid. CII. 145; CVI. 339. H. Müller, Zeitschr. f. Chem. 1864. 703.

Holzessig eine Substanz isolirt, die er, ihrer antiseptischen Eigenschaften wegen, mit dem Namen Kreosot bezeichnete. Er erhielt dieselbe, indem er den Theer von Buchenholz der Destillation unterwarf; den schwereren Theil des aus mehreren Schichten bestehenden Destillats in der Art rectificirte, dass nur die Parthieen aufgefangen wurden, die schwerer als Wasser sind, und mit diesen die gleiche Behandlung so lange wiederholte, als sich daraus noch auf Wasser schwimmende Antheile abscheiden liessen. Das so gewonnene, schwach gelbliche, in Wasser niedersinkende Oel wurde durch Erwärmen mit kohlensaurem Kali entsäuert, mit Wasser gewaschen, getrocknet, über Phosphorsäure destillirt, durch Lösen in Kalilauge von verschiedenen, in dieser unlöslichen Substanzen befreit, aus der kalischen Lösung durch Schwefelsäure abgeschieden und nach dem Waschen mit Wasser abermals rectificirt. Das nach dieser Methode dargestellte Kreosot ist eine farblose, stark lichtbrechende, ölartige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Sein sp. Gew. ist bei 20° 1,037, sein Siedpunkt liegt bei 208° und darüber. Es löst sich etwas in Wasser; mit Alkohol, Aether und ebenso mit concentrirter Essigsäure lässt es sich nach allen Verhältnissen mischen. Die wässrige Lösung coagulirt Eiweiss; sie reducirt Gold- und Silbersalze. Das Kreosot erstarrt mit concentrirtem Ammoniak, und giebt mit sehr concentrirter Kalilauge Krystalle eines Kalisalzes. (Reichenbach). Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure liefert es krystallisirbare, dem Chloranil (§. 1852.) verwandte Substanzen, die als Chlorxylone bezeichnet werden und §. 1874. beschrieben sind. (Gorup-Besanez).

Die grosse Aehnlichkeit des Reichenbach'schen Kreosots mit dem von Runge 1834 aus Steinkohlentheer abgeschiedenen Phenol (§. 1778.) ist die Ursache gewesen, dass nicht nur diese beiden Körper häufig für identisch gehalten und vielfach mit einander verwechselt wurden, sondern dass man sogar den Namen Kreosot auf das Phenol übertrug, so dass häufig das letztere unter dem Namen Kreosot in den Handel gebracht wird. Als man die Differenz in den Siedepunkten beider Verbindungen berücksichtigte, hielt man das Kreosot für unreines Kresol (Cresylalkohol §. 1832), dem es in der That sehr ähnlich ist. Die Untersuchungen von Gorup-Besanez und von Hlasiwetz haben die Verschiedenheit des aus Buchenholztheer dargestellten Kreosots von jenen Körpern ausser Zweifel gesetzt; Hlasiwetz ermittelte zuerst seine Zusammensetzung und zeigte ausserdem, dass es ein Gemenge der im Vorhergehenden beschriebenen Substanzen: Guajacol und Kreosol ist, denen wahrscheinlich noch homologe Verbindungen beigemischt sind; und dass dieselben Körper auch unter den Producten der trocknen Destillation des Guajacharzes enthalten sind.

Das wahre Kreosot scheint nur im Buchenholztheer vorzukommen, insofern Duclos*) in dem aus Fichtenholz erhaltenen Theer, wie im Steinkohlentheer, nur Phenol und Kresol (Cresylalkohol) auffand, die andrerseits im Buchenholztheer bis jetzt nicht beobachtet sind.

Veratrol: $\Theta_8H_{10}\Theta_2 = \Theta_8H_8.(\Theta H)_2$. Diese von W. Merck**) entdeckte Verbindung entsteht wenn Veratrumsäure mit dem dreifachen 1871.

*) Ann. Chem. Pharm. CIX. 135.

**) ibid. CVIII. 58.

Gewicht Baryt der trocknen Destillation unterworfen wird. Es muss dabei nur sehr allmälig erwärmt werden, weil sich die Mischung sonst entzündet. Die Veratrumsäure verhält sich wie eine aromatische Bioxycarbonsäure, also ähnlich wie Protocatechusäure, Oxysalicylsäure, etc., (vgl. §. 1838. 3.); sie zerfällt in Kohlensäure und Veratrol:

$$\underset{\text{Veratrumsäure.}}{\Theta_9H_{10}\Theta_4} = \Theta\Theta_2 + \underset{\text{Veratrol.}}{\Theta_8H_{10}\Theta_2}$$

Das Veratrol ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, es erstarrt bei $+15^0$ krystallinisch; es siedet bei 202^0—205^0. Es besitzt einen angenehmen, aromatischen Geruch. Es wird von Alkalien und von schwachen Säuren nicht verändert. Rauchende Salpetersäure wirkt energisch ein und erzeugt zuerst Mononitroveratrol, welches aus alkoholischer Lösung in gelben Blättchen krystallisirt. Bei längerer Einwirkung entsteht Binitroveratrol: $\Theta_8H_8(N\Theta_2)_2\Theta_2$; dieses bildet lange, gelbe Nadeln, die sich in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösen, es schmilzt über 100^0 und wird dann zersetzt.

Brom wirkt energisch ein und bildet Substitutionsproducte. Das in Wasser unlösliche Bibromveratrol: $\Theta_8H_8Br_2\Theta_2$ scheidet sich aus Alkohol in weissen prismatischen Krystallen aus, die bei 92^0 schmelzen und sich ohne Zersetzung verflüchtigen. Bei längerer Einwirkung von Brom entstehen an Brom reichere Substitutionsproducte, die nicht krystallisirt erhalten wurden. Auch Chlor erzeugt anfangs krystallisirbare, später nicht krystallisirende Substitutionsderivate. Für Chlorwasserstoffsäure, Phosphorchlorid, salpetersaures Silberoxyd und für schwefligsaure Salze wurde keine Einwirkung beobachtet.

Ob die Homologie des Veratrols mit dem Brenzcatechin, etc. darauf beruht, dass unabhängig von den beiden Hydroxylgruppen ein oder zwei Alkoholradicale vorhanden sind, oder ob sich diese Alkoholradicale vielleicht eher in der Hydroxylgruppe befinden, kann aus den bis jetzt beobachteten Umwandlungen nicht abgeleitet werden. Einzelne Eigenschaften scheinen zu Gunsten der letzteren Auffassung zu sprechen. Das Veratrol entspräche dann dem Guajacol oder dem mit ihm homologen Kreosol. (§. 1869.) und die Veratrumsäure selbst wäre, obgleich an Hydroxyl reicher, mit der Anissäure vergleichbar.

Thymoïlol: $\Theta_{12}H_{18}\Theta_2$. Diese Verbindung, die mit dem Hydrochinon homolog zu sein scheint, ist §. 1873. gelegentlich des Thymoïls beschrieben.

Homologe des Chinons.

1872. Es wurde mehrfach erwähnt, dass zwei Körper bekannt sind, die den bis jetzt vorliegenden Angaben nach mit dem Chinon homolog zu sein scheinen; es sind dies das Phloron und das Thymoïl. Beide Substanzen sind nur sehr unvollständig untersucht, ihre Bildung ist nicht aufgeklärt und ihre wahre Constitution nicht ermittelt.

Phloron: $\Theta_8H_8\Theta_2$. Rommier und Bouilhon *) erhielten diesen Körper durch Oxydation der bei der Rectification von rohem Phenol zwischen 195° und 220° übergehenden Producte. Das angewandte Material enthält, dem Siedepunkt nach, offenbar Kresol: $\Theta_7H_7.\Theta H$ (§. 1832) und Xylylphenol: $\Theta_8H_9.\Theta H$ (§. 1834) und es ist nicht nachgewiesen, aus welcher dieser beiden Substanzen des Phloron gebildet wird.

Darstellung. Zwei Theile des bei 195°—220° überdestillirten Antheils des rohen Phenols wurden mit 8 Th. Schwefelsäure vermischt; nach 24 Stunden wurde das sechsfache Volum Wasser zugesetzt und die Flüssigkeit in einer geräumigen Retorte mit chromsaurem Kali oder besser mit Braunstein destillirt. Das Destillat ist eine gelbe, wässerige Lösung von Phloron, in der gelbe Oeltropfen schwimmen, die bald krystallinisch erstarren. Man presst zwischen Papier aus, und krystallisirt aus Wasser von 60° um.

Das Phloron krystallisirt aus warmem Wasser in langen, haarfeinen Nadeln von schön gelber Farbe. Es riecht ähnlich wie das Chinon und zeigt mit diesem überhaupt einige Aehnlichkeit. Es schmilzt bei 60°—62° und verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. In kaltem Wasser ist es wenig, in warmem leichter löslich; auch von Alkohol wird es gelöst. Die wässrige Lösung bräunt sich, wie die des Chinons, bei Anwesenheit von Alkalien oder von Ammoniak. Schweflige Säure reducirt das Phloron und entfärbt seine Lösung; beim Verdunsten bleiben in Wasser sehr lösliche Krystalle, die sich nicht mehr mit Wasserdämpfen verflüchtigen und die wahrscheinlich mit Hydrochinon homolog sind.

Beim Krystallisiren des rohen Phlorons aus Wasser von 60° bleibt ein weniger schmelzbarer Körper ungelöst; ein andrer Theil derselben Substanz scheidet sich beim Erkalten der Lösung neben den langen Nadeln von Phloron in kleinen Krystallen aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser von 90° erhält man kleine Nadeln, die bei 125° schmelzen, die sich aber sonst dem Phloron sehr ähnlich verhalten. Sie werden als **Metaphloron** bezeichnet.

1873. **Thymoïl**: $\Theta_{12}H_{16}\Theta_2$. Durch Oxydation von Thymol (§. 1835) erhielt Lallemand **) einen, als Thymoïl bezeichneten Körper, der in physikalischen Eigenschaften und in chemischem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit Chinon zu besitzen scheint. Er wird durch Reductionsmittel in das mit dem Hydrochinon homologe Thymoïlol übergeführt,

*) Jahresb. 1862. 322.

**) Ann. Chem. Pharm. CI. 120; CII. 121.

und bildet ausserdem ein dem Chinhydron entsprechendes Reductionsproduct, das Thymeïd.

Chinon . . .	$\Theta_6 H_4 \Theta_2$	—	$\Theta_{12}H_{16}\Theta_2$ . .	Thymoïl
Hydrochinon .	$\Theta_6 H_6 \Theta_2$	—	$\Theta_{12}H_{18}\Theta_2$ . .	Thymoïlol
Chinhydron .	$\Theta_{12}H_{10}\Theta_4$	—	$\Theta_{24}H_{34}\Theta_4$ . .	Thymeïd.

Die Bildung des Thymoïls aus Thymol ist nicht aufgeklärt, und es ist schwer einzusehen, wie durch Oxydation des nur 10 Atome Kohlenstoff enthaltenden Thymols ($\Theta_{10}H_{14}\Theta$) ein Körper von 12 At. Kohlenstoff gebildet werden soll.

Darstellung. Man löst Thymol in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit 5—6 Volum Wasser und destillirt mit Braunstein oder chromsaurem Kali. Neben Ameisensäure geht ein gelbes Oel über, das bald krystallinisch erstarrt. Man reinigt durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether.

Das Thymoïl bildet röthlich-gelbe, vierseitige, glänzende Krystallblättchen. Es riecht aromatisch und gleichzeitig dem Jod ähnlich. Es schmilzt bei 48°, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 235°, sublimirt schon bei niederer Temperatur und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser ist es wenig löslich; auch von Alkohol wird es schwer, von Aether leicht gelöst.

Das Thymoïl verändert sich leicht am Licht; bei Berührung mit Kalilauge löst es sich unter Aufnahme von Sauerstoff zu einer braunrothen Flüssigkeit. Von Schwefelsäure oder von Salpetersäure wird es in der Kälte unverändert gelöst, bei längerer Einwirkung, oder beim Erhitzen, tritt Zersetzung ein. Chlor wirkt nur langsam und in der Wärme ein und erzeugt Substitutionsproducte.

Von schwefliger Säure wird das Thymoïl zuerst dunkelviolett gefärbt; nach einigen Tagen bilden sich weisse Flocken von Thymoïlol; Zinnchlorür wirkt ähnlich. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Thymoïlol: $\Theta_{12}H_{18}\Theta_2$ in kleinen, farblosen, vierseitigen Prismen, die bei 145° schmelzen und bei 290° unzersetzt destilliren. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether. Durch Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chlorwasser, Eisenchlorid, salpetersaures Silber, chromsaures Kali, etc.) wird es leicht wieder in Thymoïl umgewandelt. Dabei bildet sich, wie bei der Reduction des Thymoïl's, vorübergehend Thymeïd.

Das Thymeïd: $\Theta_{24}H_{34}\Theta_4$ erhält man rein, wenn man alkoholische oder ätherische Lösungen von Thymoïl und Thymoïlol vermischt. Die Flüssigkeit wird sogleich blutroth und giebt beim Verdunsten violette Krystalle, die im reflectirten Licht grünen Metallglanz zeigen.

Bei der oben erwähnten Zersetzung des Thymoïls durch Einwirkung des Sonnenlichts wird, wenn man in einer zugeschmolzenen Glasröhre operirt, Thymoïlol und Thymeïd erzeugt, und ausserdem ein in Alkohol und in Wasser unlösliches gelbes Pulver, welches Lallemand als Oxythymoïl bezeichnet: $\Theta_{12}H_{16}\Theta_3$.

Die durch Einwirkung von Sauerstoff bei Anwesenheit von Kali auf Thymoïl entstehende rothe Lösung enthält ein an Sauerstoff noch reicheres Oxydationsproduct, die Thymoïlsäure.

Trocknes Ammoniak wird von geschmolzenem Thymoïl absorbirt und erzeugt eine dunkelrothe, unkrystallisirbare, spröde Masse, das Thymoïlamid: $\Theta_{12}H_{15}\Theta . H_2N$.

1874. Chlorhaltige Producte aus Kreosot. Dem Chloranil schliessen sich einige Verbindungen an, die zu den im Kreosot enthaltenen Substanzen in ähnlicher Beziehung stehen, wie das Chloranil zum Hydrochinon. Es sind dies die Chlorxylone*), welche Gorup-Besanez bei Behandlung von Kreosot mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhalten hat. Die Zusammensetzung dieser Körper ist noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt und es ist sogar nicht unwahrscheinlich, dass sie Gemenge verschiedener, sehr ähnlicher Verbindungen sind, deren Trennung nicht erreicht wurde. Aus dem Kreosot von Blansko in Mähren hatte Gorup-Besanez 1853 zwei derartige Substanzen dargestellt, die er als Hexachlorxylon und Pentachlorxylon bezeichnete und denen er die Formeln $\Theta_{13}H_6Cl_6\Theta_3$ und $\Theta_{13}H_7Cl_5\Theta_3$ beilegte. Gerhardt schlug für diese Körper die Formeln $\Theta_8H_4Cl_4\Theta_2$ und $\Theta_8H_5Cl_3\Theta_2$ vor, indem er darauf hinwies, dass dadurch diese Substanzen zu Homologen das Tetra- und Trichlorchinons würden, mit denen sie in Eigenschaften und Umsetzungen grosse Uebereinstimmung zeigen. Bei einer erneuten Untersuchung fand nun Gorup-Besanez, dass das rheinische Buchenholztheerkreosot (wie es der „Verein für chem. Industrie zu Mainz“ in den Handel bringt), welches wesentlich aus Guajacol und Kreosol besteht, bei Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure ein Gemenge zweier homologer Verbindungen $\Theta_7H_2Cl_4\Theta_2$ und $\Theta_8H_4Cl_4\Theta_2$ liefert, die durch Chloroform, worin der Körper $\Theta_7H_2Cl_4\Theta_2$ bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich ist, während die Verbindung $\Theta_8H_4Cl_4\Theta_2$ sich darin löst, getrennt werden können. Nach diesen Erfahrungen vermuthet Gorup-Besanez, dass auch das Hexachlorxylon ein analoges Gemenge gewesen sei und die homologen Verbindungen $\Theta_8H_4Cl_4\Theta_2$ und $\Theta_9H_6Cl_4\Theta_2$ enthalten habe, wofür noch der Umstand spricht, dass die berechnete Zusammensetzung eines derartigen Gemenges

---

*) Gorup-Besanez, Ann. Chem. Pharm. LXXXVI. 237; Zeitschr. für Chemie. 1866. 609.

nach gleichen Aequivalenten mit der für Hexachlorxylon gefundenen sehr nahe übereinkommt.

Hexachlorxylon. Gorup-Besanez erhielt das Hexachlorxylon als er Kreosot von Blansko in Mähren mehrere Tage mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erwärmte, die am Boden ausgeschiedene, von Krystallblättchen durchsetzte, pflasterartige Masse so lange mit kaltem Weingeist behandelte, als sich derselbe noch färbt. Es bleibt so in Form glänzender gelber Schuppen zurück, die zur weiteren Reinigung mit heissem Weingeist von 50 P.C. extrahirt und dann aus siedendem, starkem Alkohol umkrystallisirt werden. Aus den alkoholischen Waschflüssigkeiten scheidet sich nach einigen Stunden ein gelber Niederschlag ab, der das Pentachlorxylon enthält, das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol und Waschen mit starkem Weingeist gereinigt wird.

Das Hexachlorxylon bildet gelbe, glänzende Schüppchen, die sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Alkohol (1 Th. in 171 Th.), sehr leicht in Aether und auch in kochender Essigsäure lösen. Es sublimirt unzersetzt zwischen 180 bis 190°; bei stärkerer Hitze wird ein Theil zerstört, indem kupferrothe Nadeln sublimiren. Es wird durch Salzsäure und durch Salpetersäure auch beim Sieden nicht angegriffen, dagegen von Schwefelsäure schon in der Kälte zerstört. Kalilauge löst die Verbindung mit rothbrauner Farbe, die Lösung setzt keine Krystalle ab. Beim Einleiten von schwefliger Säure zu in Wasser suspendirtem Hexachlorxylon wird dieses unter Aufnahme von Wasserstoff verändert; die gelbe Farbe des Hexachlorxylons verwandelt sich in eine schmutzig weisse; die Blättchen gehen in kleine Prismen über, die sich in Aetherweingeist mit gelblicher Farbe lösen. Diese Lösung setzt anfangs dunkelviolette, später hellblonde Nadeln ab; die letzteren wurden als Hexachlorhydroxylon bezeichnet. Sie sind unlöslich in Wasser, werden aber leicht von Alkohol und Aether gelöst, sublimiren gegen 180° ohne vorher zu schmelzen, färben sich mit Kalilauge tief grün und gehen durch Eisenchlorid, sowie durch Salpetersäure wieder in Hexachlorxylon über. Beim Kochen mit Wasser oder Essigsäure und auch beim Erwärmen mit salpetersaurem Silber werden sie in die violetten Nadeln übergeführt.

Das Pentachlorxylon stellt glasglänzede, durchsichtige, blassgoldgelbe rhombische Täfelchen dar, die zwischen 165° und 180° sublimiren, in verdünntem kochendem Weingeist mässig löslich sind und von Kali und Ammoniak mit braunschwarzer Farbe aufgenommen werden.

Trihydroxylderivate; dreiatomige Phenole; etc.

1875. Substanzen, die sich vom Benzol in der Weise herleiten, dass drei oder mehr Wasserstoffatome durch die Hydroxylgruppe vertreten sind, kennt man bis jetzt, mit Sicherheit, nur wenige. Wahrscheinlich kommt einigen verhältnissmässig wenig untersuchten Substanzen diese Constitution zu.

Für das Trihydroxylbenzol, oder Trioxylbenzol:

$$\Theta_6H_3.(\Theta H)_3$$

sind, der Theorie nach, drei isomere Modificationen möglich. Als eine

dieser Modificationen kann mit Sicherheit die Pyrogallussäure angesehen werden. Sehr wahrscheinlich ist das Phloroglucin eine zweite Modification. Die von Carius aus Benzol dargestellte Phenose (§. 1881) und ebenso die Phenomalsäure (§. 1883), welche derselbe Chemiker neuerdings ebenfalls aus Benzol erhalten hat, gehören, aller Wahrscheinlichkeit nach, ebenfalls hierher. Beide haben die Zusammensetzung von Hydraten des Trihydroxylbenzols.

Der empirischen Zusammensetzung nach könnten auch das aus der Rinde von Rhamnus frangula dargestellte Frangulin (Casselmann) und die aus der Rinde von Larix europaea dargestellte Larixinsäure (Stenhouse) als Trihydroxylbenzol angesehen werden. Beide Körper sind nur sehr wenig untersucht und ihre Constitution ist nicht ermittelt.

An die Pyrogallussäure schliesst sich das von Malin vor Kurzem entdeckte Oxychinon an. Es steht, wie es scheint, zur Pyrogallussäure in derselben Beziehung wie das Chinon zum Hydrochinon (§. 1840), und könnte demnach als Hydroxylderivat des Chinons angesehen werden. Es ist §. 1878 beschrieben.

An Hydroxyl reichere Derivate des Benzols sind, mit Sicherheit nicht bekannt. Als Disulfosäure eines Tetrahydroxylbenzols ist wohl die aus Chinon dargestellte Euthiochronsäure anzusehen. (§. 1957.)

Die Phenakonsäure endlich, welche Carius vor Kurzem aus Benzol erhalten hat, ist möglicherweise nichts Anderes als Hexahydroxylbenzol.

Man darf hoffen, dass die zahlreichen Lücken, welche sich dermalen in der Gruppe der Polyhydroxylbenzole finden, demnächst durch synthetisch dargestellte Substanzen werden ausgefüllt werden, da jetzt verschiedene Methoden bekannt sind, welche die Einführung von Hydroxyl in Benzol oder in Hydroxylderivate des Benzols möglich machen.

Ueber das Verhalten und über die Bildungsweisen der Polyhydroxylbenzole kann, bei dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse, kaum etwas Allgemeines gesagt werden. Wahrscheinlich werden die für die Monoxylderivate und für die Bioxylderivate zusammengesellten Eigenschaften sich, bis zu einem gewissen Grade wenigstens, auch bei den an Hydroxyl reicheren Derivaten wiederfinden. Voraussichtlich sind einzelne dieser Polyhydroxylderivate verhältnissmässig wenig beständig; es lässt sich wenigstens erwarten, dass durch Anhäufung von Sauerstoff ein leichteres Zerfallen des Benzolkerns Θ_6 in kleinere Kohlenstoffgruppen veranlasst wird.

Hier müssen zunächst noch die Reactionen und diejenigen Eigenschaften der Pyrogallussäure zusammengestellt werden, welche diese Substanz bestimmt als Trihydroxylbenzol charakterisiren. Besonders beweisend ist die von Baeyer vor Kurzem gemachte Beobachtung, dass

die Pyrogallussäure, wie das Phenol (§. 1778), beim Erhitzen mit Zinkstaub Benzol erzeugt:

$$\text{Monoxylbenzol: } \Theta_6H_5(\Theta H) - \Theta = \Theta_6H_6 \text{ Benzol.}$$
(Phenol.)

$$\text{Tri-oxylbenzol: } \Theta_6H_3(\Theta H)_3 - \Theta_3 = \Theta_6H_6 \text{ ,,}$$
(Pyrogallussäure.)

Beweisend ist ferner die von Lautemann beobachtete Zersetzung der Bijodsalicylsäure.

Aus Monojodsalicylsäure kann entweder Oxysalicylsäure oder Monojodphenol erhalten werden; durch Zersetzung beider wird Bihydroxylbenzol (Brenzcatechin) gebildet. Die Zersetzung der Monojodsalicylsäure nimmt also, je nach den Bedingungen, einen verschiedenen Weg; aber sie liefert dasselbe Endproduct. Man hat:

$$\Theta_6H_3J\left\{\begin{matrix}(\Theta H)\\ \Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. + H_2\Theta = \Theta_6H_3\left\{\begin{matrix}(\Theta H)_2\\ \Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. + HJ$$
Monojodsalicylsäure. Oxysalicylsäure.

$$\Theta_6H_3J\left\{\begin{matrix}(\Theta H)\\ \Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. = \Theta_6H_4J.(\Theta H) + \Theta\Theta_2$$
Monojodsalicylsäure. Monojodphenol.

$$\Theta_6H_3\left\{\begin{matrix}(\Theta H)_2\\ \Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. = \Theta_6H_4.(\Theta H)_2 + \Theta\Theta_2$$
Oxysalicylsäure. Bihydroxylbenzol.

$$\Theta_6H_4J.(\Theta H) + H_2\Theta = \Theta_6H_4(\Theta H)_2 + HJ$$
Monojodphenol. Bihydroxylbenzol.

Die Bijodsalicylsäure verhält sich offenbar der Monojodsalicylsäure völlig analog, aber die Zersetzung ist noch nicht schrittweise verfolgt worden. Lautemann beobachtete das gleichzeitige Auftreten von Gallussäure und Pyrogallussäure. Die erstere entspricht der oben erwähnten, als erstes Umwandlungsproduct der Monojodsalicylsäure auftretenden Oxysalicylsäure; sie kann als Bioxysalicylsäure angesehen werden:

$$\Theta_6H_2J_2\left\{\begin{matrix}(\Theta H)\\ \Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. + 2H_2\Theta = \Theta_6H_2\left\{\begin{matrix}(\Theta H)_3\\ \Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. + 2HJ$$
Bijodsalicylsäure. Bioxy-salicylsäure. (Gallussäure.)

Die Pyrogallussäure ist ein Spaltungsproduct der Gallussäure:

$$\Theta_6H_2\left\{\begin{matrix}(\Theta H)_3\\ \Theta\Theta_2H\end{matrix}\right. = \Theta_6H_3.(\Theta H)_3 + \Theta\Theta_2$$
Bioxysalicylsäure. (Gallussäure.) Trihydroxylbenzol. (Pyrogallussäure).[1]

sie entsteht also aus der Bijodsalicylsäure genau wie das Brenzcatechin aus Monojodsalicylsäure. Nähme, was sich offenbar verwirklichen lässt, die Zersetzung der Bijodsalicylsäure den anderen Weg, so würde zunächst Bijodphenol, und durch dessen Umwandlung, als Endproduct, ebenfalls Pyrogallussäure erhalten werden.

Die Pyrogallussäure zeigt überhaupt vollständig das Verhalten der Hydroxylderivate, oder Phenole. Sie ist keine eigentliche Säure, aber sie kann einen Theil ihres Wasserstoffs gegen Metalle austauschen. Leichter als durch Metalle, wird dieser Wasserstoff durch Säureradicale, z. B. durch Acetyl ersetzt. Dass die gewöhnliche Bildungsweise der Pyrogallussäure aus Gallussäure völlig der Bildung von Bioxylbenzolen aus aromatischen Dioxycarbonsäuren, der Bildung von Monoxylbenzol (Phenol) aus aromatischen Monoxylcarbonsäuren, und auch der Bildung von Benzol aus der Benzolcarbonsäure (Benzoesäure) analog ist, wurde §. 1772 schon erörtert.

Für das Phloroglucin liegen noch keine Angaben vor, aus welchen mit Bestimmtheit der Schluss gezogen werden könnte es sei Trihydroxylbenzol; es zeigt indess in seinem ganzen Verhalten mit den Bihydroxylderivaten, und namentlich mit dem Resorcin (§. 1859) und dem Orcin (§. 1864) so grosse Aehnlichkeit, dass diese Annahme jedenfalls sehr wahrscheinlich ist.

Für die aus Benzol dargestellten Substanzen, die oben als Hydroxylderivate aufgefasst wurden, giebt Carius, der diese Körper entdeckte, eine verschiedene Interpretation, und es scheint daher geeignet, eine ausführlichere Besprechung der etwaigen Constitution dieser Verbindungen der Einzelbeschreibung vorzubehalten.

1876. Pyrogallussäure, Pyrogallol*): $\Theta_6H_3.(\Theta H)_3$. Scheele beobachtete zuerst 1785, dass beim Erhitzen von Gallussäure ein weisses, krystallinisches Sublimat erhalten wird; diese Substanz wurde lange Zeit für unveränderte Gallussäure gehalten, und man benutzte die Sublimation als Reinigungsverfahren für die auf nassem Wege gewonnene Gallussäure, bis Gmelin und Braconnot die Verschiedenheit beider Verbindungen bemerkten. Pelouze bestätigte hierauf 1834 für das beim Erhitzen der Gallussäure auftretende Sublimat die schon früher von Berzelius gefundene Zusammensetzung; er lehrte die Beziehungen der Gallussäure zur Pyrogallussäure kennen, indem er zeigte, dass die erstere beim Erhitzen auf 210° geradeauf in Pyrogallussäure und Kohlensäure zerfällt.

*) Pelouze, Ann. Chem. Pharm. X. 145. — Liebig, Jahresb. 1850, 586. Ann. Chem. Pharm. CI. 47. — Grüneberg, Journ. pract. Chem. LX. 479. — Rösing, Jahresber. 1857. 315; 1858. 258. — Nachbaur, Ann. Chem. Pharm. CVII. 244. — Lautemann, ibid. CXX. 319. — De Luynes und Espérandieu, ibid. CXXXVIII. 60.

Seitdem haben sich besonders Liebig, Rösing und De Luynes mit der Untersuchung der Pyrogallussäure beschäftigt.

Bildung. Die Pyrogallussäure ist ein Zersetzungsproduct der Gallussäure; sie bildet sich ausserdem aus einigen complicirteren Verbindungen (Galläpfelgerbsäure etc.), die sämmtlich Gallussäure zu liefern im Stande sind. Synthetisch erhielt sie Lautemann, neben Gallussäure, beim Erhitzen der Dijodsalicylsäure mit kohlensaurem Kali auf 150°.

Wie schon §. 1875 erwähnt, ist die Bildung der Pyrogallussäure aus der Gallussäure völlig analog der Erzeugung von Benzol aus Benzoësäure, oder der Entstehung von Brenzcatechin aus Protocatechusäure, etc.

Darstellung. 1) Man erhitzt die bei 100° getrocknete Gallussäure, zweckmässig in einem Kohlensäurestrom, in einer tubulirten Retorte im Oelbade auf 210° bis 220°, wobei man Sorge trägt, die angegebene Temperatur nicht zu überschreiten, da die Säure sonst weiter in Melangallussäure (§. 1877) und Wasser zerfällt. Diese Methode liefert 32 p. C. der Gallussäure an Pyrogallussäure (Liebig). 2) Man kann die Pyrogallussäure auch direct aus der Gallusgerbsäure darstellen; zu dem Zwecke erhitzt man den eingetrockneten wässrigen Galläpfelextract, für sich oder mit Sand gemengt, in einem flachen, eisernen, mit Papier überbundenen Gefäss, welches mit einem Papierhut überdeckt ist, während 12 Stunden auf 180° bis 185°. Man erhält so von 100 Th. Extract 5 Th. reine und 5 Th. gefärbte Säure, die durch nochmalige Sublimation gereinigt wird. 3) Grüneberg destillirt das Extract der chinesischen Galläpfel in Portionen von $^1/_2$ Pfd. aus eisernen Schalen und Liebig unterwirft gepulverte chinesische Galläpfel in kleinen Retorten direct der Destillation, dampft die erhaltene Lösung ein und reinigt durch Sublimation. 4) Von den zahlreichen Methoden zur Darstellung der Pyrogallussäure scheint die in neuester Zeit von De Luynes und Espérandieu gegebene die zweckmässigste und ergiebigste zu sein. Dieselbe besteht darin, Gallussäure mit dem 2- bis 3fachen Gewicht Wasser in einem verschliessbaren Kessel aus Bronze (von der Form des Papin'schen Topfes; zwischen den Kessel und den Deckel werden Pappringe gelegt) auf 200° bis 210° zu erhitzen und diese Temperatur etwa $^1/_2$ Stunde zu erhalten. Man lässt erkalten, kocht die kaum gefärbte Lösung mit etwas Thierkohle, filtrirt und dampft über freiem Feuer ein. Beim Erkalten scheidet sich die Pyrogallussäure als schwach gelblich gefärbte, krystallinische Masse aus, die durch Destillation im luftverdünnten Raume ganz weiss erhalten werden kann. Die Ausbeute ist fast der theoretisch geforderten gleich.

Eigenschaften. Die Pyrogallussäure bildet weisse, stark glänzende Blättchen oder Nadeln, die sich an der Luft nicht verändern; sie schmilzt bei 115° und erstarrt beim Erkalten zur schwach röthlich gefärbten Masse. Bei 210° sublimirt sie unter partieller Zersetzung, indem ein Theil in Melangallussäure und Wasser zerfällt. Sie löst sich leicht in Wasser ($2^1/_2$ Th.), mässig in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren neutral; sie setzen beim Verdunsten, wenn hierbei die Luft abgehalten wird, die Säure unverändert in Krystallen ab; bei Luftzutritt sind sie sehr veränderlich.

Die Pyrogallussäure hat keine ausgeprägt sauren Eigenschaften; sie zersetzt kohlensaure Salze nicht, und ihre Lösung nimmt mit der geringsten Menge von Alkali zusammengebracht, alkalische Reaction an. Salze der Pyrogallussäure sind kaum bekannt; nur die Antimon-, Blei- und Thonerde-Verbindungen sind in einer zur Analyse geeigneten Form erhalten worden. Säurechloride wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Pyrogallussäure ein, indem dabei der dem Hydroxyl zugehörige Wasserstoff durch Säureradicale vertreten wird. Beim Ueberleiten von Pyrogallussäuredämpfen über erhitzten Zinkstaub wird Benzol gebildet. (Baeyer). Chlor erzeugt mit Pyrogallussäure Salzsäure, dabei scheint ein Substitutionsproduct erzeugt zu werden. Brom verwandelt die Säure in Tribrompyrogallussäure. Jod ist ohne Einwirkung. Wie schon oben bemerkt, verändert die trockne Säure sich nicht an der Luft; dagegen absorbiren ihre Lösungen sehr rasch Sauerstoff und färben sich dabei braun und schwarz. Beim Erhitzen auf 220° bis 250° zerfällt sie in Wasser und eine schwarze Masse, die als Melangallussäure bezeichnet wird. Concentrirte Schwefelsäure scheint die Säure unverändert zu lösen; eine verdünntere Schwefelsäure färbt sie anfangs roth und verkohlt sie dann. Rauchende Schwefelsäure soll nach Rösing eine Sulfosäure bilden. Salpetersäure erzeugt rasch Oxalsäure.

Concentrirte Kalilauge zerlegt die Pyrogallussäure beim Sieden in Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure. Die Lösung der Säure in verdünnter Kalilauge absorbirt sehr rasch Sauerstoff; sie färbt sich augenblicklich schwarz; nach dem Verdunsten hinterbleibt ein schwarzer Rückstand, der Kohlensäure und Essigsäure enthält. Boussingault, Cloëz und Calvert *) haben in neuester Zeit gefunden, dass bei dieser langsamen Oxydation eine kleine, 2 bis 4 p. C. des absorbirten Sauerstoffs betragende, Menge Kohlenoxyd gebildet wird; nach Boussingault und nach Cloëz erzeugt reiner Sauerstoff mehr Kohlenoxyd, als wenn er mit Stickgas gemengt ist; nach Calvert ist die Concentration der Pyrogallussäurelösung auf die Quantität des entstehenden Kohlenoxyds von Einfluss. Ammoniak ist in verschlossenen Gefässen ohne Einwirkung auf Pyrogallussäure; wenn die Luft Zutritt hat, so entsteht eine schwarze amorphe Substanz, die Rösing als Pyrogalleïn bezeichnet und deren Zusammensetzung $\Theta_{18}H_{20}N_{6}\Theta_{10}$ sein soll. Dieser Körper ist in Wasser und Alkohol löslich; die Lösungen geben mit vielen Metallsalzen Niederschläge. Die Pyrogallussäure reducirt die Salze der edlen Metalle. Sie färbt sich bei Zusatz von Eisenoxydulsalzen tief indigblau; enthält das Eisenoxydulsalz zugleich Oxydsalz, so entsteht eine tiefgrüne Färbung. Beim Eintropfen von Pyrogallussäurelösung zu Kalkmilch entsteht eine tief rothe Farbe, die rasch in Braun übergeht.

*) Boussingault, Ann. Chem. Pharm. CXXX. 248 (sammt den Angaben von Calvert). Cloëz, Jahresber. 1863. 389.

Die Eigenschaft der alkalischen Pyrogallussäurelösung, sehr rasch Sauerstoff aufzunehmen, wird nach Liebig's Vorschlag*) in der eudiometrischen Analyse zur Absorption und Bestimmung des in Gasgemengen enthaltenen freien Sauerstoffs benutzt. Diese Methode ist namentlich da sehr anwendbar, wo eine grössere Anzahl von Luftanalysen rasch und leicht und doch mit einem gewissen Grade von Genauigkeit auszuführen ist.

Salze der Pyrogallussäure. Das beständigste Salz der Pyrogallussäure ist das Antimonoxydsalz: $\Theta_6H_3(\Theta H)_2\Theta\overset{'''}{Sb}\Theta$; es scheidet sich beim Vermischen einer ziemlich concentrirten Lösung von Pyrogallussäure mit einer siedenden Brechweinsteinlösung (weinsaures Kali-Antimonoxyd) rasch in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Die Lösung muss noch heiss davon getrennt werden, da sie beim Erkalten Brechweinstein ausscheidet. Das Salz ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure und verträgt Erhitzen auf 130° ohne Zersetzung.

Bleisalze scheinen verschiedene zu existiren. Beim Vermischen von essigsaurem Blei mit Pyrogallussäure fällt ein voluminöser weisser Niederschlag, der beim Sieden körnig wird. Nach dem Trocknen im Vacuum hat er die Zusammensetzung: $\Theta_6H_3(\Theta H)_2\Theta\overset{''}{Pb}\Theta H$. Bei Behandlung dieses Salzes mit warmem Ammoniak geht es über in $\Theta_6H_3(\Theta\overset{''}{Pb}\Theta H)_3$. Pyrogallussaure Thonerde entsteht beim Auflösen von Thonerde in Pyrogallussäurelösung und wird beim Einengen im leeren Raum in Krystallen erhalten.

Triacetylpyrogallussäure: $\Theta_6H_3\Theta_3(\Theta_2H_3\Theta)_3$, entsteht beim Auflösen von Pyrogallussäure in Chloracetyl; sie bleibt nach dem Abdestilliren des überschüssigen Chloracetyls als krystallinische Masse zurück, die zur weiteren Reinigung mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst, und durch Wasserzusatz ausgefällt wird. Die Verbindung bildet kleine, weisse, leichtschmelzbare Kryställchen, die sich nicht in Wasser lösen. Sie verhält sich gegen Alkalien wie Pyrogallussäure, giebt aber mit Eisenoxydul- und Eisenoxydsalzen keine Färbung.

Tribrompyrogallussäure $\Theta_6Br_3\Theta_3H_3$ bildet sich leicht bei Einwirkung von wasserfreiem Brom auf trockne Pyrogallussäure, und krystallisirt aus alkoholischer Lösung in grossen, farblosen Krystallen, die ein Mol. Wasser enthalten. Sie ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser und wird durch siedendes Wasser zersetzt. Mit Alkalien nimmt sie eine tief rothe Farbe an, die an der Luft bald in Braun übergeht. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul erzeugt eine verdünnte Lösung der Tribrompyrogallussäure eine tief blaue Farbe, die bald in Schwarz übergeht.

1877. Melangallussäure. Gallhuminsäure: $\Theta_6H_4\Theta_2$. Mit diesem Namen bezeichnet man die schwarze, amorphe Substanz, die beim Erhitzen der Pyrogallussäure auf 250°, neben Wasser gebildet wird. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löst sich aber leicht in Kali- und Natronlauge und in Ammoniak, und wird aus diesen dunkelbraunen Lösungen durch Säuren in braunen Flocken gefällt. Beim Erhitzen auf 260° wird sie unter Verkohlung zerstört.

---

*) Ann. Chem. Pharm. LXXVII. 107.

Das Kalisalz wird durch Kochen von Kalilauge mit der Säure erhalten; seine Lösung reagirt neutral; sie erzeugt mit salpetersaurem Silber einen nach der Formel $\Theta_6H_3Ag\Theta_2$ zusammengesetzten Niederschlag.

1878. Oxychinon: $\Theta_6H_4\Theta_3$ *). Es wurde oben bereits erwähnt, dass diese in neuester Zeit von Malin entdeckte Substanz, vielleicht zur Pyrogallussäure in derselben Beziehung steht, wie das Chinon zum Hydrochinon. Das Oxychinon könnte demnach als ein Hydroxylderivat des Chinons angesehen worden, mit dem es in der That, den bis jetzt vorliegenden Angaben nach, einige Aehnlichkeit zu haben scheint:

Hydrochinon: $\Theta_6H_6\Theta_2 - H_2 = \Theta_6H_4\Theta_2$ . . Chinon
Pyrogallussäure: $\Theta_6H_6\Theta_3 - H_2 = \Theta_6H_4\Theta_3$ . . Oxychinon.

Malin erhielt das Oxychinon durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf die bei Behandlung von Gallussäure mit concentrirter Schwefelsäure entstehende Rufigallussäure. Er erwartete, dass diese unter Verlust von Kohlensäure Chinon erzeugen werde; statt dessen erhielt er das an Sauerstoff reichere Oxychinon:

Rufigallussäure: $\Theta_7H_4\Theta_4 = \Theta\Theta_2 + \Theta_6H_4\Theta_2$ . . Chinon
" $\Theta_7H_4\Theta_4 = \Theta\Theta + \Theta_6H_4\Theta_3$ . . Oxychinon.

Zur Darstellung des Oxychinons schmilzt man Rufigallussäure in kleinen Mengen (5—6 Gramme) vorsichtig mit dem dreifachen Gewicht Aetzkali, bis starke Wasserstoffentwicklung eintritt. Man löst in Wasser, übersättigt mit Schwefelsäure, zieht mit Aether aus und verdunstet die ätherische Lösung. Man presst den gelblichen, krümlig-krystallinischen Rückstand zwischen Papier, und krystallisirt aus siedendem Wasser mehrmals um. Die Ausbeute ist stets gering (5—6 p. C.) und es werden gleichzeitig beträchtliche Mengen humusartiger Materien gebildet.

Das Oxychinon bildet weisse, sehr feine Nadeln, die sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser, in Alkohol und in Aether lösen. Es kann weder destillirt, noch sublimirt werden. Seine wässrige Lösung reducirt beim Erwärmen Silbersalze und alkalische Kupferlösung; sie giebt mit Eisenchlorid eine violette, später blaugrün werdende Farbe. Das trockne Oxychinon absorbirt Ammoniakgas; die wässrige Lösung erzeugt mit essigsaurem Blei einen gelblichen Niederschlag.

1879. Phloroglucin **): $\Theta_6H_6\Theta_3$. Diese Substanz ist bis jetzt nur als Spaltungsproduct complicirterer organischer Verbindungen erhalten worden. Hlasiwetz erhielt sie zuerst 1855 aus Phloretin, dann 1860 aus

*) Malin, Ann. Chem. Pharm. CXLI. 345.
**) Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. XCVI. 118; CXII. 96; CXIX. 199; CXXIV. 358; CXXVII. 351; CXXXIV. 122; CXXXIV. 283; CXXXVIII. 190.

Quercetin und seitdem aus vielen anderen Substanzen, wie Scoparin, Catechin, Maclurin, Morin etc. Sie bildet sich aus diesen Verbindungen beim Schmelzen mit Kalihydrat; zuweilen auch bei Behandlung mit Natriumamalgam in siedender alkalischer Lösung. Dabei tritt in den meisten Fällen neben Phloroglucin noch eine Säure auf; aus Phloretin wird gleichzeitig Phloretinsäure gebildet; aus Catechin und Maclurin wird Protocatechusäure erhalten; das Quercetin liefert je nach der Behandlung verschiedene Substanzen; das Morin endlich giebt nur Phloroglucin. Hlasiwetz giebt für die Entstehung des Phloroglucins beispielsweise die folgenden Gleichungen:

$$C_{15}H_{14}O_5 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_6H_6O_3$$

Phloretin — Phloretinsäure — Phloroglucin.

$$C_{13}H_{10}O_6 + H_2O = C_7H_6O_4 + C_6H_6O_3$$

Maclurin — Protocatechusäure — Phloroglucin.

$$C_{12}H_{10}O_6 + H_2 = 2C_6H_6O_3$$

Morin — Phloroglucin.

Darstellung. 1) Aus Phloretin. Man löst Phloretin in Kalilauge von 1.25 sp. Gew. (200 C. C. auf 15 Gramm Phloretin), kocht die Masse ein bis sie dick und breiig geworden ist, löst in Wasser und übersättigt mit Kohlensäure; man verdampft die Lösung abermals zur Trockne und extrahirt die Salzmasse mit siedendem Alkohol, der phloretinsaures Kali löst, während kohlensaures Kali und Phloroglucinkali ungelöst zurückbleiben. Die wässrige Lösung dieses Rückstands wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und mit Alkohol ausgekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und Wiederauflösen des Zurückgebliebenen in Wasser krystallisirt das Phloroglucin, bei hinlänglicher Concentration, in grossen wasserhaltigen Prismen. 2) aus Quercetin. Man trägt Quercetin in eine kochende wässrige Lösung von 8 Th. Kalihydrat ein, kocht die Masse ein und erhitzt schliesslich bis zum Schmelzen des Kalihydrats. Sobald eine Probe in verdünnte Salzsäure gebracht, keine Flocken mehr abscheidet, sondern eine röthliche Farbe annimmt, löst man in Wasser, säuert mit Salzsäure an, filtrirt etwa ausfallende Flocken von unzersetztem Quercetin und gebildetem Paradadiscetin ab, dampft zur Trockne ein und extrahirt mit Alkohol. Von der alkoholischen Lösung wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit Bleizucker gefällt, wodurch Quercetinblei niederfällt, während das Phloroglucin gelöst bleibt. Das mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Filtrat liefert nach dem Einengen gefärbte Krystalle von Phloroglucin, die durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden 3) Statt das Quercetin mit Kali zu schmelzen, kann man es auch in siedender kalischer Lösung mit Natriumamalgam behandeln, wodurch die Spaltung rasch und vollständig erfolgt; doch entstehen so statt der Quercetinsäure andere Verbindungen. Bei Behandlung der mit Salzsäure angesäuerten Lösung mit Aether nimmt dieser alle gebildeten Producte auf; man entfernt den Aether durch Destillation, löst den Rückstand in Wasser und fällt mit Bleizucker, Das Phloroglucin bleibt allein gelöst und wird wie oben gewonnen.

4) Die im Gelbholz enthaltenen Verbindungen Maclurin und Morin scheinen nach den Angaben von Hlasiwetz eine reiche Quelle für Phloroglucin darzubieten. Das Maclurin zerfällt nämlich in Phloroglucin und Protocatechusäure; das Morin liefert nur Phloroglucin; die Umwandlung findet sowohl beim Schmelzen mit Kali als auch beim Kochen mit Natriumamalgam statt. 5) Aus Kino, etc. Zur Darstellung des Phloroglucins verwendet man statt jener schwer zu beschaffenden Substanzen, zweckmässiger Rohmaterialien, durch deren Zersetzung Catechin oder verwandte Körper erhalten werden können. Solche Materialien sind Drachenblut, Catechu oder Kino, und zwar giebt unter allen bis jetzt als Phloroglucin liefernd bekannten Substanzen, nach Hlasiwetz, das Kino die reichste Ausbeute. Man schmilzt es in dem Verhältniss von 1 zu 8 mit Kalihydrat, löst in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und zieht mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers einen Syrup, der in Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt wird. Der Bleiniederschlag enthält die gebildete Protocatechusäure; das Phloroglucin findet sich im Filtrat und wird daraus, nach Entfernung des Bleis durch Schwefelwasserstoff, durch Ausziehen mit Aether und Eindampfen erhalten.

Das Phloroglucin scheidet sich aus wässriger Lösung in grossen, farblosen Krystallen aus, die zwei Molecüle Krystallwasser enthalten. Die Krystalle verwittern an trockner Luft, verlieren das Wasser vollständig bei 100°, und lassen wasserfreies Phloroglucin: $\Theta_6H_6\Theta_3$. Die wasserfreie Verbindung kann auch durch Umkrystallisiren des gewässerten Phloroglucins aus wasserfreiem Aether erhalten werden. Das Phloroglucin schmilzt bei 220° und sublimirt in stärkerer Hitze fast ganz unzersetzt. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung hat einen süssen Geschmack. Sie wird durch die meisten Metallsalze nicht gefällt; nur basisch essigsaures Bleioxyd bringt darin einen weissen Niederschlag hervor, der $\Theta_6H_4\Theta(\Theta \overset{''}{Pb} H\Theta)_2$ zusammengesetzt ist. Mit Eisenchlorid erzeugt das Phloroglucin eine tief violettrothe, mit Chlorkalk eine rothgelbe Färbung. Das Phloroglucin reducirt alkalische Kupferlösung wie Traubenzucker; es geht mit Alkalien Verbindungen ein, die beim Vermischen alkoholischer Lösungen der Aetzalkalien mit einer concentrirten Lösung von Phloroglucin in Alkohol in rasch erstarrenden Oeltropfen erhalten werden, welche sehr zerfliesslich sind. Mit Ammoniak liefert es Phloramid. Die Chloride der Säureradicale erzeugen mit Phloroglucin Verbindungen, welche diese Radicale enthalten; so entsteht mit Acetylchlorid eine krystallisirbare Verbindung, die wahrscheinlich Triacetylphloroglucin ist. Von Jodwasserstoffsäure wird das Phloroglucin bei 140° nicht reducirt; dagegen verliert es Wasser und erzeugt so eine Verbindung, die als Aether desselben anzusehen ist. Dieselbe Umwandlung erfährt es auch durch concentrirte Salzsäure.

Beim allmäligen Eintragen von Phloroglucin in verdünnte Salpetersäure entsteht Nitrophloroglucin; mit concentrirter Salpetersäure bildet es Oxalsäure. Brom liefert Tribromphloroglucin.

Acetylphloroglucin: $\Theta_6H_3(\Theta.\Theta_2H_3\Theta)_3$ entsteht leicht beim Erwärmen von Phloroglucin mit Chloracetyl; die nach dem Abdestilliren des Ueberschusses an letzterem bleibende Krystallmasse wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisirt. Man erhält so kleine, farblose Prismen, die in der Hitze Essigsäure entwickeln. Da die drei theoretisch möglichen Acetylverbindungen des Phloroglucins polymer sind, so lässt es die Analyse unbestimmt, wie viel Atome Wasserstoff durch Acetyl ersetzt sind; die Verbindung ist, der Analogie mit dem Tribenzoylphloroglucin nach, wohl als Triacetylphloroglucin anzusehen.

Tribromphloroglucin: $\Theta_6Br_3\Theta_3H_3$ fällt bei Zusatz von überschüssigem Bromwasser zu einer wässrigen Phloroglucinlösung als krystallinisches Magma aus und wird durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Es krystallisirt mit 3 Mol. Wasser in langen, gewöhnlich bräunlichen Nadeln, welche das Krystallwasser schon in trockner Luft, rascher bei 100° verlieren. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem, scheint aber davon bei langem Sieden zersetzt zu werden.

Nitrophloroglucin: $\Theta_6H_2(N\Theta_2)\Theta_3H_3$. Wird durch allmäliges Eintragen von Phloroglucin in gelinde erwärmte und auf gleicher Temperatur zu erhaltende, verdünnte Salpetersäure dargestellt, und scheidet sich aus der rothen Lösung in dunkeln, warzigen Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Es bildet in reinem Zustande rothgelbe Blättchen von bitterem Geschmack.

Phloroglucid: $\Theta_{12}H_{10}\Theta_5$. Eine Verbindung, die als wahrer Aether des Phloroglucins angesehen werden kann, entsteht beim Erhitzen desselben mit Salzsäure oder mit conc. Jodwasserstoffsäure auf 140°. Sie stellt nach dem Auswaschen mit Waser und mit etwas Aether mikroskopische Schuppen dar, welche sich nur wenig in Wasser und Alkohol, gar nicht in Aether lösen. Sie bildet sich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Phloroglucin.}}{2\ \Theta_6H_6\Theta_3} \quad - \quad H_2\Theta \quad = \quad \underset{\text{Phloroglucid.}}{\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\Theta_2\\ \Theta_6H_5\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta}$$

Diese Substanz steht vielleicht in naher Beziehung zum Morin: $\Theta_{12}H_{10}\Theta_6$.

Phloramin: $\Theta_6H_7N\Theta_2$. Diese Verbindung entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf Phloroglucin; sie stellt vielleicht ein Amidoderivat eines Bihydroxylbenzols dar. Man erhält sie durch Auflösen von Phloroglucin in erwärmtem wässrigem Ammoniak; sie bildet sich ebenfalls, wenn man trocknes Ammoniakgas über Phloroglucin leitet, welches im Wasserbade erwärmt wird.

Zur Darstellung löst man Phloroglucin (10 Gramm) bei gelinder Wärme im Ammoniak (50 CC), presst die nach einigen Stunden aus dieser Lösung anschiessenden Krystalle ab, und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Wasser.

Das Phloramin stellt dünne, glimmerartig glänzende Blättchen dar, die sich vom Filter als silberglänzende Haut ablösen. Es hält sich in trocknem Zustande völlig unverändert, färbt sich aber in Lösung bei Luftzutritt rasch braun. Es löst sich nur wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether. Sein Geschmack ist schwach adstringirend. Eisenchlorid erzeugt keine Farbreaction, Bleizucker und Silbersalpeter bilden keine Niederschläge; beim Erwärmen mit Silberlösung wird Silber reducirt. Beim Trocknen im Wasserbade färbt es sich rasch gelb und löst sich dann nicht mehr völlig in Wasser. Alkalien färben es dunkel und zersetzen es allmälig; Säuren erzeugen gut krystallisirte Salze.

Salze. Salzsaures Phloramin: $\Theta_6H_7N\Theta_2.HCl + H_2\Theta$ schiesst aus Wasser in kleinen Blättchen an, die bei 100° wasserfrei werden und dann gelbe Farbe annehmen. Die wasserfreie Substanz scheint auch beim Auflösen von Phloramin in heisser concentrirter Salzsäure erhalten zu werden. Schwefelsaures Phloramin: $2(\Theta_6H_7N\Theta_2), SH_2\Theta_4 + 2H_2\Theta$ stellt lange, gelbliche Nadeln dar, die beim Trocknen im Wasserbade unter Verlust des Wassers tiefer gelb werden. Das Salpetersaure Salz bildet glänzende, bronzefarbige Blättchen oder Nadeln und ist namentlich im feuchten Zustande sehr zersetzbar.

Das Phloramin erzeugt mit concentrirter Schwefelsäure eine Sulfosäure, die sich in Krystallen erhalten lässt.

Producte der Einwirkung von unterchloriger Säure und von chloriger Säure auf Benzol.

1880. Es wurde früher bereits erwähnt, dass einige der Körper, die Carius durch Einwirkung von unterchloriger Säure oder von chloriger Säure auf Benzol erhielt, vielleicht als Polyhydroxylderivate des Benzols und als Chlorsubstitutionsproducte solcher Polyhydroxylbenzole aufzufassen sind.

Im Nachfolgenden sind diese Substanzen zunächst nach den bis jetzt vorliegenden Angaben beschrieben. Sie sind dabei mit den von Carius gewählten Namen bezeichnet, und es ist überhaupt die von Carius gegebene Betrachtungsweise möglichst beibehalten. Gelegentlich der einzelnen Substanzen, und nach der Beschreibung aller, sollen dann Betrachtungen über die etwaige Constitution dieser Verbindungen mitgetheilt werden.

Einwirkung von unterchloriger Säure auf Benzol*). Die unterchlorige Säure verbindet sich, wie Carius fand, direct mit Benzol (vgl. §. 1620.). Das entstehende Product wird von Carius als der Salzsäure-äther des sechsatomigen Alkohols Phenose aufgefasst, und demgemäss als Trichlorhydrin der Phenose bezeichnet. Wird diese Sub-

*) Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 323. CXL. 322.

stanz mit Basen behandelt, so entsteht Chlormetall und ein Körper von der Formel: $\Theta_6H_{12}\Theta_6$, den Carius als eine Zuckerart ansieht und Phenose nennt:

$$\left.\begin{matrix}\overset{VI}{\Theta_6H_6}\\ H_6\end{matrix}\right\}\Theta_6 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\overset{VI}{\Theta_6H_6}\\ H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Cl_3\\ \Theta_3\end{matrix}$$

Phenose. Trichlorhydrin der Phenose.

Es wurde früher schon darauf aufmerksam gemacht, dass die chlorhaltige Verbindung wohl eine dem Benzolhexachlorid entsprechende Moleculeraddition von Benzol und unterchloriger Säure ist, und die Verbindung wurde, dieser Auffassung gemäss, §. 1620 bereits beschrieben. Das chlorfreie Umwandlungsproduct ist hier abzuhandeln. Es kann mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit als Hydrat eines Trihydroxylbenzols angesehen werden:

$$\Theta_6H_{12}\Theta_6 = \Theta_6H_6\Theta_3, 3\ H_2\Theta$$

Seine Bildung aus dem entsprechenden s. g. Chlorhydrin, wäre dann der Bildung von Trichlorbenzol aus Benzolhexachlorid völlig analog:

$$\Theta_6H_6 . 3\ Cl_2 = 3\ HCl + \Theta_6H_3Cl_3 \quad . . \text{ Trichlorbenzol.}$$
$$\Theta_6H_6 . 3\ ClH\Theta = 3\ HCl + \Theta_6H_3(\Theta H)_3 . . \text{ Trihydroxylbenzol.}$$

In Betreff der Benzensäure, die Carius früher als ein Umwandlungsproduct des erwähnten Trichlorhydrins ansah (vgl. §. 1620), giebt er jetzt an *), sie bilde sich direct, und neben dem Chlorhydrin, durch Oxydation des Benzols; sie sei diesem nur beigemengt und werde durch Alkalien entzogen.

1881. Phenose: $\Theta_6H_{12}\Theta_6$. Die Phenose entsteht wenn das Product der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Benzol (§. 1620.) in verdünnter Lösung mit Alkalien, oder kohlensauren Alkalien zersetzt wird.

Zur Darstellung erwärmt Carius eine sehr verdünnte, etwa 1 p.C. enthaltende, wässrige Lösung des s. g. Chlorhydrins mit der berechneten Menge kohlensauren Natrons 6 bis 8 Stunden auf dem Wasserbad; neutralisirt genau mit Salzsäure; schüttelt wiederholt mit Aether und dampft die wässrige Lösung ein. Der fast trockne Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, die Lösung verdampft und der trockne Rückstand mit starkem Alkohol extrahirt. Die so erhaltene Lösung wird mit Essigsäure angesäuert, mit essigsaurem Blei genau ausgefällt und dem Filtrat dann Ammoniak und ammoniakalische Bleizuckerlösung zugefügt. Der Bleiniederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung verdunstet.

Die Phenose bildet nach längerem Stehen im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure eine feste, schwach gefärbte, amorphe Masse, die an

---

*) Ann. Chem. Pharm. CXL. 822.

der Luft zerfliesst. Sie schmeckt süss, ähnlich dem Traubenzucker, hinterher scharf, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether (?). Beim Erhitzen färbt sie sich braun und wird schon unter 100° zersetzt. Sie bildet mit Basen salzartige Verbindungen, deren Darstellung indessen schwierig ist, da die Substanz bei Anwesenheit von Basen leicht zersetzt wird. Schwefelsäurehydrat scheint eine Sulfosäure zu erzeugen.

Die Phenose konnte weder mit Hefe noch mit Käse in Gährung versetzt werden. Ihre wässrige Lösung verhindert die Fällung von Kupferoxyd durch Kalihydrat; die blaue Flüssigkeit setzt in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch Kupferoxydul ab. Aus Silbersalzen reducirt die Phenose in alkalischer Lösung metallisches Silber.

Zersetzungen. Bei trockner Destillation der Phenose bleibt viel Kohle; das Destillat enthält, neben theerartigen Substanzen, Essigsäure. Die Phenose ist sehr leicht oxydirbar; selbst verdünnte Salpetersäure erzeugt bei gelindem Erwärmen Oxalsäure. Von verdünnten Säuren oder Basen wird sie beim Erwärmen rasch in humusartige Körper verwandelt.

Erhitzt man eine concentrirte Lösung von Phenose mit überschüssiger, starker Jodwasserstoffsäure, so destillirt mit den Wasserdämpfen jodwasserstoffsaures Hexylen: Θ_6H_{12} . HJ, welches mit dem aus Mannit dargestellten Pseudo-hexyljodid identisch zu sein scheint.

Salzartige Verbindungen der Phenose. Setzt man zu einer alkoholischen Lösung von Phenose eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol, so entsteht ein zäher Niederschlag einer Kaliumverbindung, aus welcher die Phenose regenerirt werden kann, indem man mit essigsaurem Blei fällt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Lösung der Phenose löst Kalk- und Baryt-hydrat, auch frisch gefällten kohlensauren Kalk, jedoch ohne Entwicklung von Kohlensäure. Setzt man zu einer Lösung von Phenose eine ammoniakalische Lösung von essigsaurem Blei, so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, der bei 60° getrocknet der Formel: $\Theta_6H_6\overset{''}{Pb}_3\Theta_6$ entspricht; der also dieselbe Zusammensetzung zeigt wie eine der Bleiverbindungen der Pyrogallussäure. Carius schliesst aus der Zusammensetzung dieses offenbar basischen Bleisalzes, die Phenose sei sechsbasisch.

Wird Phenose in verdünnter Lösung mit überschüssigem Barythydrat auf 100° erhitzt, so wird ein Theil in humusartige Materien verwandelt. Entfernt man den Baryt durch Schwefelsäure und verdampft man die Lösung, so bleibt eine farblose, amorphe, an der Luft rasch zerfliessende Masse, die sich in Wasser leicht zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit löst, aus welcher meist amorphe Salze erhalten werden können. Der Bleiniederschlag ist körnig krystallinisch; der Silberniederschlag wird erst bei längerem Kochen reducirt. Die Lösung der Säure reducirt alkalische Kupferlösung nicht. Ein amorphes Kalksalz entsprach der Formel: $\Theta_6H_{11}\overset{'}{M}\Theta_6$. Carius hält diese Säure für ein der Glucinsäure entsprechendes Umwandlungsproduct der Phenose.

Man sieht leicht, dass der Phenose, obgleich sie dieselbe Zusammensetzung zeigt wie die Glycose und die ihr isomeren Zuckerarten, einige der Eigenschaften abgehen, die für die Zuckerarten ganz beson- 1882.

ders charakteristisch sind; sie ist namentlich nicht gährungsfähig. Sie zeigt dagegen in vieler Beziehung mit den bekannteren Trihydroxylderivaten des Benzols, mit der Pyrogallussäure und namentlich mit dem Phloroglucin grosse Aehnlichkeit, wie sich dies aus der Beschreibung dieser Körper ergiebt. Die leichte Bildung von Oxalsäure und das Auftreten von Essigsäure bei der trocknen Destillation beweisen nicht, dass die Phenose eine in die Klasse der Fettkörper gehörige Zuckerart sei; man weiss in der That, dass die an Hydroxyl reicheren Derivate des Benzols (Brenzcatechin, Pyrogallussäure, etc.) bei Oxydation sehr leicht Oxalsäure erzeugen und man hat andrerseits die Essigsäure sehr häufig als Zersetzungsproduct der Pyrogallusäure beobachtet. Es ist ausserdem an sich einleuchtend, dass die Kohlenstoffgruppe des Benzols durch Eintritt einer grösseren Zahl von Sauerstoffatomen an Beständigkeit verlieren und verhältnissmässig leicht in kleinere Kohlenstoffgruppen zerfallen muss.

Auch die Bildung von Hexylen und resp. jodwasserstoffsaurem Hexylen kann vielleicht in derselben Weise gedeutet werden. Das Benzol selbst kann, nach De Wilde's Versuchen, bei Anwesenheit von Platinmohr sich direct mit Wasserstoff vereinigen, indem die Kohlenstoffatome sich gewissermassen auseinander schieben. (vgl. §. 1605.). Vielleicht ist der Sauerstoff der an Hydroxyl reicheren Benzolderivate die Ursache leichterer Reducirbarkeit, und das Auseinandertreten der Kohlenstoffatome erfolgt bei Substanzen der Art schon durch Einwirkung von Jodwasserstoff.

Eine endgültige Entscheidung über die Constitution der Phenose kann erst gegeben werden, wenn dieser Körper genauer untersucht sein wird; und wenn man auf ihn die Methoden und Reactionen angewandt haben wird, die für die Hydroxylderivate des Benzols charakteristische Eigenschaften hervortreten lassen. Nach den bis jetzt vorliegenden Angaben über Eigenschaften, Reinigungsmethoden, etc. kann mit Sicherheit angenommen werden, dass die Phenose noch nicht im Zustand völliger Reinheit erhalten worden ist.

Einwirkung von chloriger Säure auf Benzol.

1882. In neuester Zeit hat Carius *) durch Behandeln von Benzol mit starker Schwefelsäure und chlorsaurem Kali eine Reihe höchst interessanter Umwandlungsproducte dargestellt, über welche indess bis jetzt nur vorläufige Mittheilungen vorliegen.

Neben Oxalsäure, Monochlorbenzol und anderen Nebenproducten, erhält man zunächst eine chlorhaltige, wohlcharakterisirte Säure, die Carius Trichlorphenomalsäure nennt: $\Theta_6H_7Cl_3\Theta_5$. Sie verliert beim Er-

*) Ann. Chem. Pharm. CXL. 317; Zeitschr. f. Chemie 1867. 72.

hitzen Wasser und liefert eine neue Säure, deren Untersuchung noch nicht beendigt ist. Carius erwartet, dieses Zersetzungsproduct habe die Formel: $C_6HCl_3O_2$ und sei also wahrscheinlich Trichlorbenzensäure. Wird Trichlorphenomalsäure der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs ausgesetzt, so entsteht die schlecht charakterisirte Phenomalsäure, wahrscheinlich: $C_6H_{10}O_5$; kocht man Trichlorphenomalsäure mit Wasser oder mit Basen, so erhält man Phenakonsäure: $C_6H_6O_6$. Wird Trichlorphenomalsäure mit überschüssigem Zinn und starker Salzsäure oder auch mit Jodwasserstoffsäure behandelt, so bildet sich, neben anderen Producten Bernsteinsäure.

Zur Darstellung der Trichlorphenomalsäure schüttelt Carius Benzol mit Schwefelsäure, die mit dem halben Gewicht Wasser verdünnt ist und trägt, bei etwa 18°, allmälig und in sehr kleinen Mengen chlorsaures Kali ein. Man zieht aus der sauren Flüssigkeit die Trichlorphenomalsäure mit Aether aus, und reinigt durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser.

Carius erklärt sich die Bildung der Trichlorphenomalsäure in folgender Weise. Die Chlorsäure oxydirt zunächst einen Theil des Benzols (er meint zu Benzensäure), sie wird dabei zu chloriger Säure reducirt. Diese addirt sich dann, unter gleichzeitigem Austritt von Wasser, zu Benzol und erzeugt so die Trichlorphenomalsäure:

$$C_6H_6 + 3\ ClHO_2 = C_6H_7Cl_3O_5 + H_2O.$$

Die Trichlorphenomalsäure krystallisirt aus Wasser, in welchem sie in der Wärme leicht löslich ist, in monoklinoëdrischen Tafeln, aus Alkohol in Prismen. Sie schmilzt bei 131° — 132°, und verdampft dabei ohne Zersetzung; wenige Grade über dem Schmelzpunkt verliert sie Wasser und liefert die oben erwähnte, noch nicht näher untersuchte Trichlorbenzensäure. Die Salze der Trichlorphenomalsäure zersetzen sich ausnehmend leicht unter Bildung von Chlormetall. Die Phenomalsäure entsteht schon bei Einwirkung von Zink auf die wässrige Lösung der Trichlorphenomalsäure; Zusatz von wenig Salzsäure führt die Reaction zu Ende. Die Säure und ihre Salze sind amorph und besitzen wenig charakteristische Eigenschaften, so dass die Analyse nicht sicher über die Zusammensetzung entscheiden kann.

Die Phenakonsäure entsteht schon beim Kochen der Trichlorphenomalsäure in wässriger Lösung; leichter beim Kochen mit Basen, namentlich mit Baryt. Sie krystallisirt aus Wasser in monoklinoëdrischen Blättchen und Prismen, die, wie es scheint, Krystallwasser enthalten. Sie löst sich bei 16°,5 in etwa 150 Theilen Wasser, bleibt bis 170° ohne Veränderung, sublimirt aber bei stärkerem Erhitzen in glänzenden Säulchen. Sie bildet keine Nitrosubstitutionsproducte und wird von kochender Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Sie bildet leicht Salze, die alle krystallisiren und meist in Wasser löslich sind. Bei Bildung dieser Salze werden bis zu drei Wasserstoffatome leicht durch Metalle ersetzt.

Die **Kaliumsalze**: $\Theta_6H_3K_3\Theta_6$, $\Theta_6H_4K_2\Theta_6$, $\Theta_6H_5K\Theta_6$ sind leicht löslich, das letztere krystallisirt mit 1 Mol. $H_2\Theta$ in monoklinoedrischen Säulen. Das **Baryum**- und das **Calciumsalz** bilden perlglänzende Täfelchen, oder auch Prismen; sie enthalten beide 2 Mol. Krystallwasser, welches sie erst bei 150° vollständig verlieren. Die Salze von **Blei** und von **Silber** können durch Fällung erhalten werden; sie scheiden sich allmälig als schöne, glänzende Kryställchen aus. Die **Kupfersalze** sind krystallinische Pulver; neben einem Salz mit 3 Aeq. Metall, wurde ein andres mit vier Aeq. Metall erhalten.

Der **Aethyläther**: $\Theta_6H_3(\Theta_2H_5)_3\Theta_6$ ist eine ölige, unzersetzt destillirbare Flüssigkeit.

1884. Carius betrachtet die oben beschriebenen Substanzen in ähnlicher Weise wie die bei Einwirkung von unterchloriger Säure auf Benzol entstehenden Producte. Er meint das Benzol enthielte seine Elemente nicht im Zustand völliger Sättigung; es müsse sich also direct mit anderen Substanzen vereinigen können um so in gesättigte Verbindungen (aus der Klasse der Fettkörper) überzugehen. Die Namen Trichlorphenomalsäure und Phenomalsäure sollen daran erinnern, dass die letztere Säure mit der Aepfelsäure homolog ist; durch energische Reduction wurde die Bildung der mit der Bernsteinsäure homologen Adipinsäure erwartet. Die Phenakonsäure ist isomer mit Aconitsäure.

Es wurde oben bereits erwähnt, dass die eben besprochenen Körper vielleicht nichts Anderes sind als Polyhydroxylderivate des Benzols und Substitutionsproducte solcher Benzolderivate. Die Bildung der Trichlorphenomalsäure aus Benzol, und ihre Umwandlung in Phenomalsäure und in Phenakonsäure würde sich so in einfacher Weise erklären. Die bis jetzt über die Eigenschaften dieser Körper vorliegenden Angaben, scheinen dieser Ansicht zur Stütze zu dienen.

Betrachtet man zunächst die von Carius angenommenen Formeln, so hat man folgendes:

Trichlorphenomalsäure:	$\Theta_6H_7\,Cl_3\Theta_5$	$= \Theta_6H_3Cl_3\Theta_3,\ 2\,H_2\Theta$	$= \Theta_6Cl_3(\Theta H)_3,\ 2H_2\Theta$
Trichlorbenzensäure:	$\Theta_6H\,Cl_3\Theta_2$	$= \Theta_6H_3Cl_3\Theta_3 - H_2\Theta$	$= \Theta_6Cl_3(\Theta H)_3$.
Phenomalsäure	$\Theta_6H_{10}\Theta_5$	$= \Theta_6H_6\Theta_3,\ 2\,H_2\Theta$	$= \Theta_6H_3(\Theta H)_3,\ 2H_2\Theta$
Phenakonsäure	$\Theta_6H_6\,\Theta_6$	$=$	$= \Theta_6(\Theta H)_6$.

Die Phenomalsäure könnte also, wie die Phenose (§. 1881.), das Phloroglucin (§. 1879.) und die Pyrogallussäure (§. 1876.) als Trihydroxylderivat des Benzols angesehen werden. Die Trichlorphenomalsäure wäre ein Trichlorderivat des Trihydroxylbenzols; sie würde durch Verlust von Krystallwasser in trocknes Trichlortrihydroxylbenzol (Trichlorbenzensäure) übergeführt. Die Phenakonsäure endlich erschiene als Hexahydroxylderivat des Benzols.

Es muss dabei bemerkt werden, dass die Phenomalsäure, wie es scheint nicht analysirt wurde. Wenn ihr wirklich die angegebene Formel zukommt, so hätte sie dieselbe Zusammensetzung wie das Phloroglucin, welches ebenfalls 2 Mol.

Krystallwasser enthält. Die wenigen über ihre Eigenschaften vorliegenden Angaben stimmen nahezu mit dem was Carius früher von der Phenose angab (§. 1881.).

Die Formel der Trichlorphenomalsäure konnte, der leichten Zersetzbarkeit der Salze wegen, nicht durch die Analyse von Salzen controlirt werden; es ist also zum Mindesten gestattet in der Trichlorphenomalsäure Krystallwasser anzunehmen; und es verdient jedenfalls Erwähnung, dass das Tribromphloroglucin, welches der Trichlorphenomalsäure sehr ähnlich zu sein scheint, ebenfalls mit Wasser (3 Mol.) krystallisirt. Der Umstand, dass aus der Trichlorphenomalsäure Phenakonsäure und nicht eine Säure von der Formel $\Theta_6H_{10}\Theta_8$ gebildet wird (wie Carius anfangs glaubte) scheint zu Gunsten der Ansicht zu sprechen, dass der Säure in trocknem Zustand die Formel $\Theta_6H_2Cl_3\Theta_3$ zukommt. Das beim Erhitzen der krystallisirten Trichlorphenomalsäure entstehende Product, von welchem Carius erwartet es sei Trichlorbenzensäure, wäre dann dieselbe Säure ohne Krystallwasser.

Das Auftreten von Bernsteinsäure bei Zerstörung der Trichlorphenomalsäure kann, bei Annahme der hier gegebenen Formeln, in verhältnissmässig einfacher Weise gedeutet werden. Zunächst verdient Erwähnung, dass Meissner und Shepard *) bei Oxydation von Benzoesäure (Benzolcarbonsäure) Bernsteinsäure erhielten. Wenn man dann bedenkt, dass die Bernsteinsäure neben zwei Kohlensäureresten $\Theta\Theta_2H$, die Gruppe Θ_2H_4 (Aethylen) enthält, und dass das Benzol aus drei Paaren von Kohlenstoffatomen besteht, innerhalb welcher die beiden Kohlenstoffatome geradeso gebunden sind wie in dem Aethylen, so hat das Auftreten von Bernsteinsäure bei Oxydation von Benzolderivaten oder bei Zerstörung sauerstoffreicher Benzolderivate nichts Auffallendes.

Mag eine ausführlichere Untersuchung der im Vorhergehenden beschriebenen Körper die Richtigkeit der von Carius gegebenen Ansichten beweisen, oder zu Gunsten der hier mitgetheilten Betrachtungsweise entscheiden, so bietet jedenfalls die von Carius aufgefundene Reaction ein hohes Interesse. Sie gestattet, wenn die hier gegebene Interpretation die richtige ist, eine directe Umwandlung des Benzols in Hydroxylderivate, also eine directe Oxydation des Benzols.

Sulfoderivate.

1885. Gelegentlich der früher über die Constitution der aromatischen Verbindungen mitgetheilten allgemein theoretischen Betrachtungen wurde schon erwähnt (§. 1592.), dass der zweiatomige Schwefel, gerade so wie der Sauerstoff, durch eine seiner zwei Verwandtschaftseinheiten sich an den Kohlenstoff des Benzolkerns zu binden im Stande ist. Alle so entstehenden schwefelhaltigen Abkömmlinge des Benzols und seiner Homologen, und aller im Vorhergehenden abgehandelten Benzolderivate sind hier im Allgemeinen als **Sulfoderivate** bezeichnet.

In die Gruppe der Sulfoderivate gehören also nur diejenigen Körper, in welchen Schwefel oder schwefelhaltige Seitenketten durch Ver-

*) Zeitschr. f. Chemie. 1866. 752.

wandtschaftseinheiten, welche dem Schwefel zugehören, mit dem Kohlenstoffkern des Benzols in Verbindung stehen. Alle diejenigen Abkömmlinge des Benzols dagegen, in welchen Schwefel oder schwefelhaltige Gruppen mit dem Kohlenstoff des Benzolkerns nur indirect, also nur durch Vermittlung anderer Atome, in Bindung stehen, sind nicht als wahre Sulfoderivate zu betrachten.

1886. Nun hat man seither einzelne Substanzen, die aller Wahrscheinlichkeit nach als wahre Sulfoderivate anzusehen sind, in andrer Weise interpretirt; man hat in ihnen die schwefelhaltigen Gruppen nur in indirecter Bindung angenommen. Es geschah dies wesentlich für die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol (Hydroxylbenzol) entstehende Phenolsulfosäure, und für die zwei aus Anilin (Amidobenzol) darstellbaren Sulfosäuren.

Die aus Phenol entstehende Phenolsulfosäure wurde als der Aethylschwefelsäure analog angesehen, sie wurde als Phenylschwefelsäure bezeichnet, und durch folgende Formel dargestellt:

$$\begin{matrix} \Theta_6'H_5 \\ S\Theta_2'' \\ H \end{matrix} \begin{matrix} \}\Theta \\ \\ \}\Theta \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} \Theta_2'H_5 \\ S\Theta_2'' \\ H \end{matrix} \begin{matrix} \}\Theta \\ \\ \}\Theta \end{matrix}$$

Phenyl-schwefelsäure Aethylschwefelsäure.

Man betrachtete sie als den sauren Phenyläther der Schwefelsäure; man nahm an, das einatomige Radical Phenyl ersetze ein Atom Wasserstoff der zweibasischen Schwefelsäure; oder, was dasselbe ist, man nahm an, der Schwefelsäurerest $S\Theta_3H$ ersetze den typischen Wasserstoff des Phenylalkohols (Phenols):

$$\left.\begin{matrix} \Theta_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta \qquad\qquad \left.\begin{matrix} \Theta_6H_5 \\ S\Theta_3H \end{matrix}\right\}\Theta \quad = \quad \begin{matrix} \Theta_6H_5 \\ S\Theta_2'' \\ H \end{matrix} \begin{matrix} \}\Theta \\ \\ \}\Theta \end{matrix}$$

Phenyl-alkohol. Phenyl-schwefelsäure.

Das Gesammtverhalten der s. g. Phenylschwefelsäure, sowie ihre Beziehungen zu anderen Substanzen, lassen, wie später ausführlicher gezeigt werden wird (§. 1936.), keinen Zweifel darüber, dass ihr diese Constitution nicht zukommt; dass sie vielmehr als eine vom Phenol sich herleitende Sulfosäure anzusehen ist.

Der Rest $S\Theta_3H$ der Schwefelsäure ersetzt nicht den typischen Wasserstoff des Phenylalkohols, also den Wasserstoff im Hydroxyl ($H\Theta$) des Phenols; er bildet vielmehr, unabhängig von diesem Wasserrest, eine zweite Seitenkette, die ein Atom Wasserstoff des Benzols, resp. des im Phenol vorhandenen Benzolrestes, vertritt.

$$\Theta_6H_5 . \Theta H \qquad\qquad \Theta_6H_4\left\{\begin{matrix} \Theta H \\ S\Theta_3H \end{matrix}\right.$$

Phenol. Phenolsulfosäure.

Will man in dieser Formel den Schwefelsäurerest $S\Theta_3H$ weiter auflösen und in typischer Form darstellen, so hat man die gleichwerthige Formel:

$$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right.$$

In ganz ähnlicher Weise wurden die beiden aus dem Anilin (Amidobenzol) sich herleitenden Sulfosäuren in irriger Weise interpretirt. Man hielt sie für den Aminsäuren analoge Anilinsäuren, also für saure Anilide der Schwefelsäure. Man leitete sie von den gemischten Typen: $NH_3 + H_2\Theta$ oder $NH_3 + 2\,H_2\Theta$ ab; oder, was dasselbe ist, man nahm an, der Schwefelsäurerest $S\Theta_3H$ trete ein- oder zwei-mal an die Stelle von ein oder zwei Wasserstoffatomen des im Anilin vorhandenen Ammoniakwasserstoffs.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\ S\Theta_3H\\ H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\ S\Theta_3H\\ S\Theta_3H\end{matrix}\right\}N$$

Anilin. Sulfanilsäure. Disulfanilsäure.

Oder, wenn man den Schwefelsäurerest $S\Theta_3H$ weiter auflöst:

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{'}{\Theta}_6H_5\\ H\\ \overset{'}{S}\Theta_2\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{S}\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}\overset{'}{\Theta}_6H_5\\ \overset{''}{S}\Theta_2\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$$

Sulfanilsäure. Disulfanilsäure.

Auch für diese Substanzen kann mit Sicherheit angenommen werden (vgl. §. 1917.), dass ihre Constitution eine andere ist. Der Rest $S\Theta_3H$ der Schwefelsäure vertritt nicht den vom Ammoniak noch vorhandenen, also im Ammoniakrest NH_2 enthaltenen Wasserstoff; er bildet vielmehr, indem er unabhängig von diesem Ammoniakrest ein oder zwei weitere Wasserstoffatome des Benzolkerns ersetzt, neue Seitenketten. Die für Sulfanilsäure und Disulfanilsäure angesehenen Substanzen sind also Amidobenzol-monosulfosäure (Anilin-monosulfosäure) und Amidobenzol-disulfosäure (Anilin-disulfosäure):

$$\Theta_6H_5\,.\,NH_2 \qquad \Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\ S\Theta_3H\end{matrix}\right. \qquad \Theta_6H_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\ S\Theta_3H\\ S\Theta_3H\end{matrix}\right.$$

Amido-benzol. Amidobenzol-monosulfosäure. Amidobenzol-disulfosäure.

1887. Während so einzelne Körper, die man seither als Verbindungen des unveränderten Radicals Phenyl (Θ_6H_5) angesehen hat, anders interpretirt und als durch Eintritt des Schwefelsäurerestes $S\Theta_3H$ an die Stelle

von Wasserstoff in dieser Gruppe entstanden angesehen werden müssen, muss man andrerseits einige bisher wenig beachtete Substanzen grade so auffassen wie man es, irriger Weise, früher für die eben erwähnten Körper gethan hat. Es gilt dies für die aus Nitrobenzol durch Reduction mit schwefligsaurem Ammoniak entstehenden Producte, die, aller Wahrscheinlichkeit nach, nichts Anderes sind als Salze der wahren Sulfanilsäure und Disulfanilsäure, d. h. zweier, den Aminsäuren entsprechenden Anilinderivate der Schwefelsäure.

Es scheint geeignet, hier zunächst, und vor der Beschreibung der wahren Sulfoderivate, die wenigen Angaben zusammenzustellen, welche über diejenigen Körper vorliegen, für welche man seither die oben erwähnten Sulfoderivate gehalten hat.

Phenolschwefelsäure (Phenylschwefelsäure): $C_6H_5 . O . SO_3H$. Die wahre Phenolschwefelsäure, isomer mit der Phenolsulfosäure (§. 1936.), die man seither für Phenolschwefelsäure ansah, ist nicht bekannt. Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol wird stets dem Benzolrest zugehöriger Wasserstoff durch einen Rest der Schwefelsäure vertreten; selbst geringe Mengen von Schwefelsäure erzeugen mit stark überschüssigem Phenol schon Phenolsulfosäure (Kekulé). Vielleicht gelingt die Darstellung der Phenolschwefelsäure, und auch die des neutralen Schwefelsäurephenols, auf andrem Weg, etwa aus Phosphorsäure-Phenol. (§. 1779.).

1889. Anilide der Schwefelsäure. Die einfachsten, der Theorie nach denkbaren Anilide der Schwefelsäure sind §. 1669 schon zusammengestellt.

Das Sulfanilid wird sich vielleicht durch geeignete Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Anilin darstellen lassen.

Die Sulfanilsäure, oder vielmehr das Anilinsalz der Sulfanilsäure bildet sich, wie es scheint, wenn Schwefelsäureanhydrid auf in Aether gelöstes Anilin einwirkt. (Kekulé). In entsprechender Weise scheint aus Toluidin ein Salz der Sulfotoluidinsäure gebildet zu werden.

1890. Als Sulfanilsäure und als Disulfanilsäure sind, aller Wahrscheinlichkeit nach, die Körper anzusehen, welche bei Reduction von Nitrobenzol (§. 1643.) mit schwefligsaurem Ammoniak gebildet werden. Nach Versuchen von Hilkenkamp scheint bei dieser Reaction, in geeigneten Bedingungen, Sulfanilsäure erhalten werden zu können, die seither als Thiobenzolsäure bezeichnet wurde. Aus dem mit dem Nitrobenzol homologen Nitrotoluol entsteht, nach Versuchen desselben Chemikers, die mit der Sulfanilsäure homologe Thiotoluolsäure.

Nach Angaben von Crafts wird bei Reduction von Nitrobenzol mit neutralem schwefligsaurem Ammoniak Disulfanilsäure gebildet; Nitrotoluol und Nitrocumol erzeugen bei gleicher Behandlung die entsprechenden Körper: Disulfotoluidsäure und Disulfocumidsäure.

Die Bildung amidartiger Verbindungen der Schwefelsäure bei Reduction von Nitroderivaten durch schwefligsaure Salze scheint von theoretischem Standpunct aus sehr wahrscheinlich; sie kann in folgender Weise gedeutet werden. Die schweflige Säure reducirt die Nitrogruppe, indem sie selbst in Schwefelsäure übergeht; gleichzeitig tritt ein Rest der gebildeten Schwefelsäure in das entstehende Amidoderivat ein. Geringe Verschiedenheiten der Versuchsbedindungen sind vielleicht die Ursache davon, dass bei Hilkenkamps Versuchen Körper erhalten wurden, welche nur einmal den Rest $S\Theta_3H$ der Schwefelsäure enthielten, während die von Crafts dargestellten Substanzen denselben Rest zweimal enthalten.

Die Bildung der Sulfanilsäure und der Disulfanilsäure, resp. ihrer Ammoniaksalze, könnte nach folgenden Gleichungen erfolgen:

$$\Theta_6H_5.N\Theta_2 + 3(S\Theta_2.2NH_3.H_2\Theta) = \Theta_6H_5.N\begin{cases}H \\ S\Theta_3H.NH_2\end{cases} + 2(S\Theta_3.2NH_3.H_2\Theta) + NH_3$$

Sulfanilsaures Ammoniak.

$$\Theta_6H_5.N\Theta_2 + 3(S\Theta_2.2NH_3.H_2\Theta) = \Theta_6H_5.N\begin{cases}S\Theta_3H.NH_3 \\ S\Theta_3H.NH_3\end{cases} + \begin{matrix}(S\Theta_3.2NH_3.H_2\Theta) + 2NH_3 \\ + H_2\Theta\end{matrix}$$

Disulfanilsaures Ammoniak.

Dass diese Säuren wirklich den Aminsäuren entsprechende Anilsäuren der Schwefelsäure sind, wird noch durch ihre leichte Zersetzbarkeit sehr wahrscheinlich. Für die Disulfanilsäure wenigstens wird von Crafts bestimmt angegeben, dass sie nicht aus ihren Salzen abgeschieden werden könne ohne sofort, unter Aufnahme von Wasser, in Schwefelsäure und Anilin zu zerfallen.

$$\underset{\text{Disulfanilsäure.}}{\Theta_6H_5.N\begin{cases}S\Theta_3H \\ S\Theta_3H\end{cases}} + 2H_2\Theta = \underset{\text{Anilin.}}{\Theta_6H_5.NH_2} + 2S\Theta_4H_2$$

An die Sulfanilsäure und die Disulfanilsäure, von welchen die erstere, wie schon erwähnt, als Thiobenzolsäure bezeichnet wurde, schliesst sich weiter noch eine Säure an, die Hilkenkamp erhielt, indem er rohes Nitrobenzol, in welchem Binitrobenzol enthalten war, mit schwefligsaurem Ammoniak reducirte. Diese, offenbar aus Binitrobenzol entstehende Substanz, die Dithiobenzolsäure, steht zum Binitrobenzol in derselben Beziehung wie die Thiobenzolsäure (Sulfanilsäure) zum Nitrobenzol. Sie kann also, mit grosser Wahrscheinlichkeit, als eine den Aminsäuren analoge Verbindung von Schwefelsäure mit Diamidobenzol (Phenylendiamin) angesehen werden; und man könnte sie daher durch folgende Formel ausdrücken:

$$\Theta_6H_4\begin{cases}N\begin{cases}H \\ S\Theta_3H\end{cases} \\ N\begin{cases}S\Theta_3H. \\ H\end{cases}\end{cases}$$

Disulfo-phenylendiaminsäure.

Ihre Bildung erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$\Theta_6H_4(N\Theta_2)+6(S\Theta_2.2NH_3.H_2\Theta)=\Theta_6H_4.N_2\begin{cases}H_2\\2(S\Theta_3H.NH_3)\end{cases}+\begin{matrix}4\,(S\Theta_3.2NH_3.H_2\Theta)\\+\,2\,NH_3+H_2\Theta.\end{matrix}$$

Dithiobenzolsaures Ammoniak.

Auch die Dithiobenzolsäure zerfällt mit ausnehmender Leichtigkeit und kann nicht in freiem Zustand erhalten werden. Die Zersetzung erfolgt wohl nach folgender Gleichung, indessen ist nur das eine Spaltungsproduct, die Schwefelsäure, nachgewiesen worden:

$$\Theta_6H_4\,.\,N_2\begin{cases}H_2\\2S\Theta_3H\end{cases}+2\,H_2\Theta=\Theta_6H_4\,.\,2\,NH_2+2\,S\Theta_4H_2$$

Dithiobenzolsäure. Paraphenylen-diamin.

Nach diesen Betrachtungen über die Constitution der bei Reduction von Nitroderivaten mit schwefligsaurem Ammoniak entstehenden Producte können die wenigen, über auf diesem Wege dargestellten Körper vorliegenden Angaben kurz zusammengefasst werden.

1891. Sulfanilsäure, Thiobenzolsäure*): $\Theta_6H_5.NH.S\Theta_3H$. Diese Säure ist zwar bis jetzt weder für sich, noch als Salz im reinen Zustande erhalten worden, doch kann ihre Existenz nach den Versuchen von Hilkenkamp kaum bezweifelt werden. Das Ammoniaksalz derselben scheint zu entstehen, wenn Nitrobenzol durch schwefligsaures Ammoniak in geeigneter Weise reducirt wird.

Hilkenkamp erwärmte ein Gemisch von 80 Gramm Nitrobenzol (dem Binitrobenzol beigemischt war) mit 340 Gramm trocknem, schwefligsaurem Ammoniak und 1000 C. C. absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak in einem Destillirapparate längere Zeit im Wasserbade; das Destillat wurde öfters zurückgegossen, da die Lösung sonst saure Reactionen annimmt und zersetzt wird. Nach 8 bis 10 Stunden war das Nitrobenzol verschwunden, so dass die Flüssigkeit durch Wasser nicht mehr gefällt wurde. Aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisirte schwefligsaures Ammoniak aus, dessen Abscheidung nach 48 Stunden beendet war. Sie wurde dann filtrirt und unter öfterem Zusatz von kohlensaurem Ammoniak auf dem Wasserbade zur öligen Consistenz eingeengt. Nach 48 Stunden hatten sich daraus 2 Arten von Krystallen abgeschieden, die grössere Menge in feinen weichen Blättchen, die geringere in feinen harten Nadeln. Beim Abfiltriren und Abpressen verschwanden die Blättchen, so dass nur die Nadeln zurückblieben. Die nadelförmigen Krystalle haben die Zusammensetzung des phenylendisulfaminsauren Ammoniaks; Hilkenkamp bezeichnet sie als bithiobenzolsaures Ammoniak; die Blättchen hält Hilkenkamp für thiobenzolaures Ammoniak (Sulfanilsaures Ammoniak) und dies mit um so grösserem Rechte, als aus Nitrotoluol bei analoger Behandlung die entsprechende homologe Verbindung in reinem Zustande erhalten werden konnte.

---

*) Hilkenkamp, Ann. Chem. Pharm. XCV. 86.

Sulfotoluidsäure, Thiotoluolsäure: $\Theta_7H_7.NH.S\Theta_3H$. ist nicht in reinem Zustande dargestellt.

Das Ammoniaksalz dieser Säure entsteht, nach Hilkenkamp*), wenn ein Gemisch von 60 Gramm Nitrotoluol, 400 Gramm einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak, aus der sich bereits Krystalle abgesetzt haben, und 1 Liter Alkohol unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak so lange in gelindem Sieden erhalten wird, bis eine Probe beim Vermischen mit Wasser klar bleibt; beim Einengen der nach längerem Stehen filtrirten Lösung, deren Reaction durch kohlensaures Ammoniak immer schwach alkalisch gehalten wird, nimmt dieselbe rubinrothe Farbe an und scheidet, nach hinlänglicher Concentration, garbenförmig gruppirte Blättchen aus, die nach dem Schütteln mit Aether, in dem sie suspendirt bleiben, durch Abgiessen von der syrupartigen Mutterlauge getrennt werden können. Durch mehrmalige Wiederholung desselben Verfahrens erhält man sie rein. Da sie namentlich an feuchter Luft sehr veränderlich sind, so müssen sie möglichst rasch getrocknet werden. Zu dem Zweck erwärmt man sie auf 50 bis 60° und bringt sie in den leeren Raum über Schwefelsäure.

Das so erhaltene sulfotoluidsaure Ammoniak stellt seideglänzende, feine weisse Blättchen dar, die an trockner Luft nicht verändert werden. Die wässrige Lösung ist schwach gelblich und reagirt schwach sauer. Sie reducirt nach einiger Zeit salpetersaures Silber; diese Reduction geht mit der alkoholischen Lösung noch rascher vor sich. Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure bewirken selbst bei Siedhitze keine merkliche Veränderung; die Lösung färbt sich nach einiger Zeit schwach rosenroth. Eisenchlorid färbt die Lösung des thiotoluolsauren Ammoniaks purpurroth.

Das Kalisalz wird durch Zersetzung des Ammoniaksalzes mit kohlensaurem Kali erhalten. Man trägt das Ammoniaksalz in eine kochende Lösung von kohlensaurem Kali ein, erhitzt bis kein Ammoniak mehr entweicht, verdampft im Wasserbade zur Trockne und extrahirt mit kochendem, absolutem Alkohol. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich das thiotoluolsaure Kali in Warzen ab, die nach dem Trocknen im leeren Raum ein weisses, krystallinisches Pulver darstellen. Es ist weit beständiger als das thiotoluol-saure Ammoniak und löst sich in Wasser und Alkohol viel schwerer als dieses. Das Natronsalz wird wie das Kalisalz dargestellt, dem es in allen Eigenschaften gleicht. Das Barytsalz entsteht beim Eintragen des Ammoniaksalzes in kochendes Barytwasser; man kocht bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt, entfernt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure, filtrirt und verdampft bis zum Erscheinen krystallinischer Ablagerungen. Bei fortgesetztem Einengen setzt sich das Salz in weissen krystallinischen Krusten ab, die in Aether und absolutem Alkohol unlöslich sind, aber von wasserhaltigem Alkohol leicht gelöst werden.

Eine der Thiotoluolsäure entsprechende Verbindung aus Nitroxylol darzustellen ist nicht versucht und durch Behandlung von rohem Nitrocumol konnte eine analoge Substanz nicht erhalten werden.

Disulfanilsäure**): $\Theta_6H_5.N(S\Theta_3H)_2$. Die freie Säure ist un-

*) Hilkenkamp, Ann. Chem. Pharm. XCIV. 96.

**) Crafts, Zeitschr. f. Chem. 1861. 683.

bekannt; das Ammoniaksalz derselben entsteht, wenn Nitrobenzol und schwefligsaures Ammoniak im Verhältniss von 1 Molecül des ersteren zu 3 Mol. des letzteren in weingeistiger Lösung 6 bis 8 Stunden im Wasserbade erwärmt werden.

Beim Eindampfen der filtrirten Lösung krystallisirt zunächst schwefelsaures Ammoniak; später scheidet sich das Ammoniaksalz in blättrigen Krystallen aus, die nur schwierig von schwefelsaurem Ammoniak getrennt werden können. Man verwandelt es daher am besten mittelst Barytwasser in das sehr leicht zu reinigende Barytsalz, welches leichtlöslich in Wasser und unlöslich in Alkohol ist und in kleinen, farblosen Prismen krystallisirt. Es verträgt, wie die anderen Salze, in neutraler oder alkalischer Lösung Sieden ohne Zersetzung; versucht man aber die Säure abzuscheiden, so zerfällt diese schon in der Kälte unter Wasseraufnahme in Schwefelsäure und Anilin.

Nitrotoluol und Nitrocumol geben bei analoger Behandlung entsprechende Producte, die in Eigenschaften und Verhalten der vorigen Verbindung völlig gleichen.

1892. Sulfophenylendiaminsäure, Dithiobenzolsäure *): $\Theta_6H_4 . 2(NH.S\Theta_3H)$. Das Ammoniaksalz dieser Säure, welche nicht im freien Zustande bekannt ist, entsteht wenn Binitrobenzol mit schwefligsaurem Ammoniak reducirt wird; wenigstens erhielt es Hilkenkamp, als er Nitrobenzol, welches Binitrobenzol enthielt, mit schwefligsaurem Ammoniak behandelte.

Aus dem, gelegentlich der Darstellung der Thiobenzolsäure (§. 1891.) erwähnten Salzgemisch, wurde das Dithiobenzolsaure Ammoniak durch Filtriren und Abpressen geschieden und durch Waschen mit einer Mischung von Alkohol und Aether gereinigt. Es stellt nach dem Trocknen im leeren Raume ein weisses Pulver dar, das in Wasser und wässrigem Weingeist äusserst löslich ist, dagegen von absolutem Alkohol schwer und von Aether kaum gelöst wird. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer; sie scheidet aus salpetersaurem Silber nach einiger Zeit metallisches Silber aus. Salzsäure und Schwefelsäure sind in der Kälte ohne Einwirkung; beim Erhitzen entwickelt die Lösung ein stechendes Gas, das nicht die Reactionen der schwefligen Säure zeigt. Chlor bewirkt die Ausscheidung von Chloranil.

Das Barytsalz der Dithiobenzolsäure wird durch Eintragen des Ammoniaksalzes in kochendes Barytwasser erhalten; man erhält die Flüssigkeit solange im Sieden, als sich noch Ammoniak entwickelt, entfernt den Barytüberschuss durch Kohlensäure, und engt das Filtrat stark ein. Das Salz kann nicht durch Erkaltenlassen, sondern muss durch Eindampfen ausgeschieden werden, da es in heissem und kaltem Wasser ziemlich gleich löslich ist. Man befreit es von der Mutterlauge durch Waschen mit Alkohol. Es stellt krystallinische Krusten dar, die sich sehr leicht in Wasser lösen, während sie in Alkohol und Aether unlöslich sind.

*) Hilkenkamp, Ann. Chem. Pharm. XCV. 90.

Die Dithiobenzolsäure ist wie schon oben erwähnt, nicht im freien Zustand erhalten worden. Versucht man sie abzuscheiden, so findet Zersetzung statt und die Flüssigkeit enthält Schwefelsäure, offenbar neben Paraphenylendiamin.

Homologe der Bithiobenzolsäure sind bis jetzt nicht dargestellt.

Uebersicht der Sulfoderivate.

1898. Da die schwefelhaltigen Derivate des Benzols bei weitem die am besten untersuchten Körper aus der Gruppe der Sulfoderivate sind, so scheint es geeignet an ihrem Beispiel die allgemeine Theorie aller hierher gehörigen Substanzen zu erörtern. Es muss indessen schon vorher darauf aufmerksam gemacht werden, dass die mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe ganz entsprechende Derivate zu erzeugen im Stande sind. Es muss weiter erwähnt werden, dass aus vielen Substitutionsproducten des Benzols und der mit ihm homologen Kohlenwasserstoffe wenigstens einzelne dieser Sulfoderivate erhalten worden sind; und ferner, dass in fertig gebildeten Sulfoderivaten fast stets der vom Benzolkern noch vorhandene Wasserstoff durch alle die Elemente oder Gruppen ersetzt werden kann, welche den Wasserstoff des Benzols selbst zu vertreten vermögen.

I. Wenn sich Schwefel an den Kohlenstoffkern Θ_6A_6 anlagert (vgl. §. 1592.), so wird das zweiaffine Schwefelatom nur durch eine seiner zwei Verwandtschaftseinheiten gebunden, es führt also nothwendig noch ein Atom eines einatomigen Elementes, z. B. Wasserstoff, in die Verbindung ein. Es entsteht so ein Körper, der als Benzol angesehen werden kann, in welchem ein Atom Wasserstoff durch den Schwefelwasserstoffrest SH ersetzt ist. Diese schwefelhaltige Verbindung ist, wie man leicht sieht, dem Phenol völlig analog, und wenn man dieses als Oxybenzol bezeichnet, so könnte die entsprechende Schwefelverbindung als Hydrothion-benzol betrachtet und Thiobenzol genannt werden:

$\Theta_6H_5 . SH$	$\Theta_6H_5 . \Theta H.$
Thiobenzol.	Oxybenzol (Phenol).

Sie unterscheidet sich von dem Phenol dadurch, dass sie statt des Sauerstoffs Schwefel enthält; sie steht also zum Phenol in derselben Beziehung wie das Mercaptan zum Alkohol, oder wie die Thiacetsäure zur Essigsäure; und sie könnte daher auch mit dem Namen Thiophenol belegt werden.

Wenn man das Phenol, im Sinne der Typentheorie, als die dem Wassertyp zugehörige Verbindung des Radicals Phenyl auffasst (Phenyloxydhydrat); so leitet sich das Thiobenzol in entsprechender Weise vom Schwefelwasserstoff ab, es ist Phenylsulfhydrat:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\H\end{matrix}\right\}S \qquad \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Phenyl-sulfhydrat (Thiobenzol). Phenyl-oxydhydrat. (Oxybenzol, Phenol).

Es ist einleuchtend, dass Benzolderivate denkbar sind, welche zweimal den Schwefelwasserstoffrest: SH enthalten; und ebenso Körper, in welchen gleichzeitig der Wasserstoffrest: ΘH und der Schwefelwasserstoffrest: SH vorkommt. Substanzen der Art sind bis jetzt nicht dargestellt, sie wären dem Bioxybenzol, also dem Brenzcatechin und seinen Isomeren, analog:

$$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta H\\\Theta H\end{matrix}\right. \qquad \Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta H\\SH\end{matrix}\right. \qquad \Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}\right.$$

Bioxybenzol. Thio-oxybenzol. Bithiobenzol.

1894. II. Ist der einseitig an den Kohlenstoffkern Θ_6H_5 gebundene Schwefel andrerseits nicht durch Wasserstoff gesättigt, steht er vielmehr mit Sauerstoff (oder einem anderen zweiatomigen Element) in Bindung so bleibt eine Verwandtschaftseinheit dieses Sauerstoffatoms verwendbar. Es muss also ebenfalls Wasserstoff in die Verbindung mit eingeführt werden, oder es kann sich auch an das erste Sauerstoffatom ein zweites und selbst ein drittes anlagern. Dabei bleibt stets eine der zwei Verwandtschaftseinheiten des letzten Sauerstoffatoms ungesättigt und die aus Schwefel und Sauerstoff bestehende Seitenkette muss sich also stets durch ein Atom eines einatomigen Elementes (oder eines einwerthigen Radicals) z. B. durch Wasserstoff abschliessen.

Man versteht so zunächst die Existenz folgender Verbindungen:

$$\Theta_6H_5 \,.\, SH$$
$$\Theta_6H_5 \,.\, S\Theta\, H$$
$$\Theta_6H_5 \,.\, S\Theta_2H$$
$$\Theta_6H_5 \,.\, S\Theta_3H.$$

Statt des Wasserstoffs kann, der Theorie nach, jedes andre einatomige Element, z. B. Chlor, Brom, oder auch ein Metall, etc. vorhanden sein.

Nun ist die erste der aufgeführten Sauerstoff-haltigen Verbindungen bis jetzt unbekannt. Die beiden andern sind dargestellt. Die Verbindung $\Theta_6H_5 . S\Theta_2H$ wird gewöhnlich als Benzolschweflige Säure (Benzylschweflige Säure) bezeichnet; die Verbindung $\Theta_6H_5 . S\Theta_3H$ ist die Benzolsulfosäure (Sulfobenzolsäure, Phenylschweflige Säure).

Man kennt ausserdem eine chlorhaltige Verbindung von der Formel $\Theta_6H_5 . S\Theta_2Cl$, das Benzolsulfochlorid.

$\Theta_6H_5 \,.\, S\Theta_2H$ = Benzolschweflige Säure.
$\Theta_6H_5 \,.\, S\Theta_2Cl$ = Benzolsulfochlorid.
$\Theta_6H_5 \,.\, S\Theta_3H$ = Benzolsulfosäure.

Man sieht leicht, dass das Benzolsulfochlorid zur Benzolsulfosäure in derselben Beziehung steht wie das Acetylchlorid zur Essigsäure. Es kann als Chlorid desselben Radicals betrachtet werden, dessen dem Wassertyp zugehörige Verbindung die Benzolsulfosäure ist. Die Benzolschweflige Säure könnte als Hydrür desselben Radicales angesehen werden, und sie ist in der That bisweilen als Benzolsulfohydrür (Sulfobenzolhydrür) bezeichnet worden.

Die Beziehungen dieser drei Substanzen zu einander treten in folgenden Formeln deutlich hervor:

Benzolschweflige Säure . . $\Theta_6H_5.S\Theta_2.H$

Benzolsulfochlorid . . . . . $\Theta_6H_5.S\Theta_2.Cl$

Benzolsulfosäure . . . . . . $\Theta_6H_5.S\Theta_2.\Theta H$ oder $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5.S\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$.

Die Analogie dieser Sulfoderivate des Benzols mit der Essigsäure, dem Acetylchlorid und dem Aldehyd (und folglich mit allen analogen Körpern) ist schon aus folgenden Formeln ersichtlich:

Benzolschweflige Säure . . $\Theta_6H_5.S\Theta_2H$ — $\Theta_2H_3\Theta.H$ . . Aldehyd.

Benzolsulfochlorid . . . . . $\Theta_6H_5.S\Theta_2Cl$ — $\Theta_2H_3\Theta.Cl$ . . Acetylchlorid.

Benzolsulfosäure . . . . . . $\Theta_6H_5.S\Theta_3H$ — $\Theta_2H_3\Theta.\Theta H$. Essigsäure.

Löst man die Formeln der erwähnten Acetylverbindungen in der Weise auf, dass man das Radical Acetyl als eine Verbindung von Methyl mit dem zweiatomigen Carbonyl darstellt, so wird die Analogie noch auffallender:

Benzolschweflige Säure . . $\Theta_6H_5.\overset{''}{S}\Theta_2.H$ — $\Theta H_3.\overset{''}{\Theta\Theta}.H$. Aldehyd.

Benzolsulfochlorid . . . . . $\Theta_6H_5.\overset{''}{S}\Theta_2.Cl$ — $\Theta H_3.\overset{''}{\Theta\Theta}.Cl$. Acetylchlorid.

Benzolsulfosäure . . . . . . $\Theta_6H_5.\overset{''}{S}\Theta_2.\Theta H$ — $\Theta H_3.\overset{''}{\Theta\Theta}.\Theta H$. Essigsäure.

III. Denkt man sich, dass der durch eine seiner Verwandtschaftseinheiten mit dem Benzolrest Θ_6H_5 verbundene Schwefel, oder dass eine ebenso gebundene aus Schwefel und Sauerstoff bestehende Gruppe, andrerseits nochmals mit demselben Benzolrest in Verbindung stehe, so erhält man Verbindungen von folgender Zusammensetzung: 1895.

$(\Theta_6H_5)_2S = \Theta_6H_5.S.\Theta_6H_5$ . . Benzolsulfid (Phenylsulfid).

$(\Theta_6H_5)_2S\Theta_2 = \Theta_6H_5.S\Theta_2.\Theta_6H_5$ . . Benzolsulfoxyd (Sulfobenzid).

$(\Theta_6H_5)_2S_2 = \Theta_6H_5.S_2.\Theta_6H_5$ . . Benzolbisulfid (Phenylbisulfid).

$(\Theta_6H_5)_2S_2\Theta_2 = \Theta_6H_5.S_2\Theta_2.\Theta_6H_5$ . . Benzolbisulfoxyd.

Die zuletzt aufgeführte Verbindung ist zwar bis jetzt nicht dargestellt worden, aber man hat aus dem mit dem Benzol homologen Toluol eine entsprechende Verbindung das Toluolbisulfoxyd erhalten:

$(\Theta_7H_7)_2S_2\Theta_2 = \Theta_7H_7.S_2\Theta_2.\Theta_7H_7$ . . Toluolbisulfoxyd.

Wenn man das Phenol (Phenylalkohol) mit den gewöhnlichen Alkoholen aus der Klasse der Fettkörper vergleicht, so erscheint, wie oben schon erwähnt, das Thiobenzol (Phenylsulfhydrat) als analog mit Mercaptan. Das Benzolsulfid (Phenylsulfid) entspricht dann dem Aethylsulfid; das Benzolbisulfid (Phenylbisulfid) dem Aethylbisulfid; das Sulfobenzid entspricht dem Diaethylsulfon:

Phenol, (Phenylalkohol) $= \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta \;-\; \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ . . Aethylalkohol

Thiobenzol, (Phenylsulfhydrat) $= \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\H\end{matrix}\right\}S \;-\; \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$ . . Aethylsulfhydrat (Mercaptan).

Benzolsulfid (Phenylsulfid) $= \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\\Theta_6H_5\end{matrix}\right\}S \;-\; \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}S$ . . Aethylsulfid.

Benzolbisulfid (Phenylbisulfid) $= \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\\Theta_6H_5\end{matrix}\right\}S_2 \;-\; \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}S_2$ . . Aethylbisulfid.

Benzolsulfoxyd (Sulfobenzid) $= \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\\Theta_6H_5\end{matrix}\right\}S\Theta_2 \;-\; \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}S\Theta_2$ Aethylsulfon.

Will man die oben mitgetheilte Parallele der Schwefel und Sauerstoff enthaltenden Benzolderivate mit den Acetylverbindungen weiter durchführen, so erscheint das Sulfobenzid als analog mit Aceton:

Sulfobenzid. $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\\Theta_6H_5\end{matrix}\right\}S\Theta_2 \;-\; \left.\begin{matrix}\Theta H_3\\\Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta\Theta$ Aceton.

oder: „ $\Theta_6H_5.S\Theta_2.\Theta_6H_5$ $\Theta H_3.\Theta\Theta.\Theta H_3$ „

1896. IV. Es kann endlich vorkommen, dass eine Schwefel und Sauerstoff enthaltende Seitenkette zweimal, an die Stelle von zwei Atomen Wasserstoff in das Benzol eintritt. So entsteht z. B. die Benzoldisulfosäure (Disulfobenzolsäure):

$$\Theta_6H_4.2S\Theta_3H = \Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}S\Theta_3H\\S\Theta_3H\end{matrix}\right. = \text{Benzoldisulfosäure.}$$

Ob diese Disulfosäure ein entsprechendes Chlorid zu liefern im Stande ist, durch dessen Reduction vielleicht Substanzen erhalten werden könnten, die den oben erwähnten Körpern: Benzolschweflige Säure und Benzolsulfhydrat analog wären, ist bis jetzt nicht nachgewiesen.

Mehr als zwei Wasserstoffatome des Benzols sind bis jetzt nicht durch den Rest $S\Theta_3H$ der Schwefelsäure ersetzt worden; man würde so eine Benzoltrisulfosäure: $\Theta_6H_3 . 3\,S\Theta_3H$ erhalten, etc.

Bei weiterer Ausdehnung der oben mitgetheilten Parallele zwischen den Schwefel und Sauerstoff enthaltenden Benzolderivaten und den Acetylverbindungen, oder überhaupt den Verbindungen des zweiatomigen Radicals Carbonyl, erscheint die Benzoldisulfosäure als analog der mit der Bernsteinsäure homologen Malonsäure:

Benzoldisulfosäure: $\Theta_6H_4 . \left\{\begin{matrix}\overset{''}{S\Theta_2}.\Theta H\\\overset{''}{S\Theta_2}.\Theta H\end{matrix}\right. \;-\; \Theta H_2\left\{\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta}.\Theta H\\\overset{''}{\Theta\Theta}.\Theta H\end{matrix}\right.$ . . Malonsäure.

Im Folgenden sind zunächst die eben besprochenen Sulfoderivate des Benzols nochmals zusammengestellt. 1897.

$C_6H_5 . SH$ . . . . . Thiobenzol (Phenylsulfhydrat).
$C_6H_5 . SOH$ . . . . (unbekannt).
$C_6H_5 . SO_2H$ . . . Benzolschweflige Säure (Sulfobenzolhydrür).
$C_6H_5 . SO_2Cl$ . . . Benzolsulfochlorid. (Sulfobenzolchlorid).
$C_6H_5 . SO_3H$ . . . Benzolsulfosäure. (Sulfobenzolsäure).
$(C_6H_5)_2 . S$ . . . . . . Benzol-sulfid. (Phenylsulfid).
$(C_6H_5)_2 . SO_2$ . . . . Benzol-sulfoxyd (Sulfobenzid).
$(C_6H_5)_2 . S_2$ . . . . . Benzol-bisulfid. (Phenylbisulfid).
$(C_7H_7)_2 . S_2O_2$ . . . Toluol-bisulfoxyd (für Benzol unbekannt).
$C_6H_4 . 2SO_3H$ . . Benzol-disulfosäure. (Disulfobenzolsäure).

Bildung und Charakter der Sulfoderivate.

Die Sulfoderivate des Benzols waren bis vor Kurzem nur aus dem Benzol erhalten worden; in neuester Zeit haben Kekulé und Szuch gezeigt, dass sie auch aus dem Oxybenzol (Phenol) bereitet werden können. 1898.

I. Bildung aus Benzol.

1) Weder das Benzolsulfhydrat noch das Benzolsulfid oder das Benzolbisulfid sind direct aus Benzol darstellbar; ebenso wenig die Benzolschwefligsäure oder das Benzolsulfochlorid.

Die zuerstgenannten Körper könnten etwa bei Einwirkung von Monochlorbenzol (Phenylchlorid), oder von den entsprechenden Brom- und Jodverbindundungen auf Schwefelwasserstoffkalium, Schwefelkalium und Kaliumbisulfid gebildet werden. Es wurde schon mehrfach erwähnt, dass diese Chlor-, Brom- und Jod-derivate des Benzols der doppelten Zersetzung unfähig sind, oder dass man wenigstens derartige doppelte Zersetzungen bis jetzt nicht hat hervorbringen können. Was das Benzolsulfochlorid angeht, so hätte vielleicht erwartet werden dürfen, dass es bei Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Benzol entstehen werde:

$$C_6H_6 + SO_2Cl_2 = C_6H_5 . SO_2Cl + HCl$$

Die Versuche von Dubois haben gezeigt, dass die Reaction ganz anders verläuft, und dass unter Entwicklung von schwefliger Säure Monochlorbenzol erzeugt wird:

$$C_6H_6 + SO_2Cl_2 = C_6H_5Cl + SO_2 + HCl$$

2) Der einzige Weg Schwefel oder schwefelhaltige Gruppen direct in das Benzol einzuführen beruht auf der Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzol. Dabei werden natürlich stets Körper erzeugt, welche einen Rest der Schwefelsäure enthalten, also entweder SO_3H oder SO_2. Lässt

man Schwefelsäureanhydrid (oder auch rauchende Schwefelsäure) auf Benzol einwirken, so wird Sulfobenzid gebildet (Mitscherlich). Schwefelsäurehydrat erzeugt Benzolsulfosäure (Mitscherlich). Behandelt man Benzol in der Wärme mit überschüssiger Schwefelsäure, oder besser mit rauchender Schwefelsäure, so entsteht Benzoldisulfosäure (Hofmann und Buckton). Die Bildung dieser verschiedenen Producte ist leicht verständlich:

Benzol: $2\,C_6H_6 + SO_3 = (C_6H_5)_2.SO_2 + H_2O$
Sulfobenzid

„ $C_6H_6 + SO_4H_2 = C_6H_5.SO_3H + H_2O$
Benzolsulfosäure

„ $C_6H_6 + 2\,SO_4H_2 = C_6H_4.2\,SO_3H + 2H_2O$
Benzoldisulfosäure.

Die Benzolsulfosäure ist eine einbasische Säure, die Benzoldisulfosäure ist zweibasisch. Das Sulfobenzid ist ein indifferenter Körper; es zerfällt beim Erwärmen mit Schwefelsäure in Benzolsulfosäure.

$(C_6H_5)_2.SO_2 + SO_4H_2 = 2\,C_6H_5.SO_3H$
Sulfobenzid — Benzolsulfosäure.

3) Lässt man auf Benzolsulfosäure oder ein benzolsulfosaures Salz Phosphorsuperchlorid oder Phosphoroxychlorid einwirken, so entsteht Benzolsulfochlorid (Gerhardt und Chancel); nach folgender Gleichung, die keiner weiteren Erklärung bedarf:

$C_6H_5.SO_2.ONa + PCl_5 = C_6H_5.SO_2.Cl + POCl_3 + NaCl$
Benzolsulfosaures Natron — Benzolsulfochlorid.

und:

$3C_6H_5.SO_2.ONa + POCl_3 = 3\,C_6H_5.SO_2.Cl + PO.O_3.Na_3$
Benzolsulfosaures Natron — Benzolsulfochlorid.

Das Benzolsulfochlorid zeigt das Verhalten eines Säurechlorids; es ist also der doppelten Zersetzung fähig.

4) Aus Benzolsulfochlorid kann leicht Benzolsulfohydrür, d. h. Benzolschwefligsäure erhalten werden. Diese Umwandlung erfolgt bei Einwirkung einiger Metallverbindungen und durch directen Austausch des Chlors durch Metall. Kalle erhielt die Benzolschwefligsäure zuerst durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzolsulfochlorid. Otto und Ostrop fanden später, dass dieselbe Umwandlung leichter hervorgebracht werden kann, wenn man Benzolsulfochlorid in ätherischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt. Man hat:

$C_6H_5.SO_2.Cl + \overset{''}{Hg}Na_2 = C_6H_5.SO_2Na + \overset{''}{Hg} + NaCl$
Benzolsulfochlorid — Benzolschwefligsaures Natron.

$$2\Theta_6H_5.S\Theta_2.Cl + \overset{\prime\prime}{Zn}(\Theta_2H_5)_2 = (\Theta_6H_5.S\Theta_2)_2.\overset{\prime\prime}{Zn} + 2\,\Theta_2H_5Cl$$

Benzolsulfochlorid Zinkäthyl. Benzolschweflig-saures Zink. Aethylchlorid.

5) Wird Benzolsulfochlorid der Einwirkung des s. g. nascirenden Wasserstoffs ausgesetzt, d. h. wird es mit einer Wasserstoffquelle zusammengebracht (z. B. mit Zink und verdünnter Säure) so wird nicht nur das Chlor entzogen, es findet vielmehr gleichzeitig Reduction, also Entziehung von Sauerstoff statt; man erhält Benzolsulfhydrat (Thiobenzol) (Vogt).

$$\Theta_6H_5.S\Theta_2Cl + 3H_2 = \Theta_6H_5.SH + 2\,H_2\Theta + HCl.$$

Benzolsulfochlorid Benzolsulfhydrat.

6) Aus dem Benzolsulfhydrat lässt sich Benzolsulfid darstellen, indem man eine Metallverbindung des ersteren durch Hitze zersetzt (Kekulé und Szuch). Z. B.:

$$2\,\Theta_6H_5.SM = (\Theta_6H_5)_2S + M_2S$$

7) Das Benzolsulfhydrat liefert leicht Benzolbisulfid. Die Umwandlung beruht auf Entziehung von Wasserstoff; sie erfolgt leicht, schon bei Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, bei Behandeln mit Chlor, Brom, Salpetersäure, etc. (Vogt).

$$2\,\Theta_6H_5.SH = (\Theta_6H_5)_2S_2. + H_2$$

Benzolsulfhydrat Benzolbisulfid.

8) Wird Benzolsulfid mit oxydirenden Substanzen oder Gemischen behandelt, so entsteht Benzolsulfoxyd (Sulfobenzid).

$$(\Theta_6H_5)_2S + \Theta_2 = (\Theta_6H_5)_2.S\Theta_2$$

Benzolsulfid. Sulfobenzid.

Stenhouse hielt das so entstehende Product für verschieden von Sulfobenzid und bezeichnete es als Sulfobenzolen; Kekulé und Szuch zeigten vor Kurzem, dass es nichts anderes ist als Sulfobenzid.

9) Aus Benzolbisulfid ist durch Oxydation bis jetzt nur Benzolsulfosäure erhalten worden (Vogt). Vielleicht gelingt es bei gemässigter Oxydation ein Benzolbisulfoxyd darzustellen, wenigstens erhielt Märcker bei Behandlung von Toluolsulfhydrat mit Salpetersäure, offenbar durch weitere Oxydation des anfangs gebildeten Toluolbisulfids, das Toluolbisulfoxyd (Oxybenzylbisulfür).

$$(\Theta_7H_7)_2S_2 + \Theta_2 = (\Theta_7H_7)_2S_2\Theta_2$$

Toluolbisulfid Toluol-bisulfoxyd.

10) Einzelne der im Vorhergehenden erwähnten Körper können aus der Benzolsulfosäure, die stets als Ausgangspunkt dient, noch in

andrer Weise erhalten werden. Wird nämlich Benzolsulfosäure durch Hitze zersetzt, so entsteht Benzol und gleichzeitig Sulfobenzid (Freund). Man hat:

$$C_6H_5.SO_3H = C_6H_6 + SO_3$$
Benzolsulfosäure — Benzol.

$$2\,C_6H_5.SO_3H = (C_6H_5)_2SO_2 + SO_4H_2$$
Benzolsulfosäure — Sulfobenzid.

Man kann annehmen, die bei Spaltung der Benzolsulfosäure nach der ersten Gleichung entstehenden Producte gäben zur Bildung des Sulfobenzids Veranlassung.

Unterwirft man ein Salz der Benzolsulfosäure der trocknen Destillation, so wird, neben Producten tiefergehender Zersetzungen, Benzolsulfid erzeugt (Stenhouse), gleichzeitig entsteht Benzol und Benzolsulfhydrat (Kekulé und Szuch).

11) Die Benzoldisulfosäure entsteht, wie oben schon erwähnt, bei längerem Erwärmen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure; dabei wird zunächst Benzolmonosulfosäure gebildet, die dann durch weitere Einwirkung von Schwefelsäure in Benzoldisulfosäure übergeht.

Dieselbe Benzoldisulfosäure kann auch aus Benzoesäure, oder aus Benzonitril erhalten werden. Aus Benzoesäure entsteht zuerst Sulfobenzoesäure, die dann, unter Entwicklung von Kohlensäure in Benzoldisulfosäure übergeht. (Hofmann und Buckton).

Die Reaction ist leicht verständlich, wenn man die Benzoesäure als ein den Kohlensäurerest CO enthaltendes Derivat des Benzols ansieht (vgl. §. 1596.). Man hat:

$C_6H_5.CO.OH$	$C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\SO_2.OH\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}SO_2.OH\\SO_2.OH\end{cases}$
Benzoesäure	Sulfobenzoesäure	Benzoldisulfosäure.

II. Bildung aus Phenol (Hydroxlbenzol).

1899. Alle bisher besprochenen Bildungsweisen der Sulfoderivate des Benzols benutzen das Benzol selbst als Ausgangspunkt; man führt zunächst einen Schwefelsäurerest in das Benzol ein und entzieht dann, durch Reduction, Sauerstoff.

Dieselben Sulfoderivate können nun, wie früher schon erwähnt, auch aus Phenol erhalten werden. Wird nämlich der Sauerstoff des Phenols direct durch Schwefel ersetzt, so entsteht Thiobenzol (Phenylsulfhydrat). Diese Umwandlung erfolgt leicht bei Einwirkung von Phosphorsulfid. (Kekulé und Szuch).

$C_6H_5.OH$	$C_6H_5.SH$
Oxybenzol	Thiobenzol.
(Phenol)	(Benzolsulfhydrat).

Bei dieser Reaction wird neben dem Benzolsulfhydrat gleichzeitig Benzol, Benzolsulfid und Benzolbisulfid erzeugt.

Diese Bildung des Benzolsulfhydrats ist von besonderem Interesse, weil sie zeigt, dass dieser Körper wirklich die dem Phenol entsprechende Schwefelverbindung ist.

III. Wiedererzeugung von Benzol und Phenol aus Sulfoderivaten.

Dass die schwefelhaltigen Abkömmlinge des Benzols durch zahlreiche Reactionen in einander übergeführt werden können, wurde eben, gelegentlich der Bildungsweise dieser Körper erörtert. Aus Benzolsulfhydrat entsteht bei Oxydation zunächst Bisulfid und schliesslich Benzolsulfosäure; aus Benzolsulfid wird durch Oxydation Sulfobenzid gebildet. Die Benzolsulfosäure, und resp. das aus ihr entstehende Chlorid, liefert bei Reduction Benzolschwefligsäure und Benzolsulfhydrat; die erstere geht durch Oxydation leicht wieder in Sulfosäure über. Durch trockne Destillation der Benzolsulfosäure wird etwas Sulfobenzid, durch trockne Destillation der benzolsulfosauren Salze werden Sulfhydrat und Sulfid erzeugt. Das Sulfobenzid seinerseits wird von rauchender Schwefelsäure in Benzolsulfosäure umgewandelt. 1900.

Von besonderem Interesse sind noch diejenigen Reactionen, durch welche aus Sulfoderivaten Benzol oder Phenol regenerirt werden.

Die Bildung von Benzol bei trockner Destillation von Benzolsulfosäure ist von Freund beobachtet worden; Kekulé und Szuch zeigten dann, dass auch bei trockner Destillation von benzolsulfosauren Salzen Benzol regenerirt wird.

Dass aus Benzolsulfosäure mit Leichtigkeit Phenol erzeugt werden kann, ist von Kekulé vor Kurzem nachgewiesen worden (vgl. §. 1772, 2). Erhitzt man nämlich ein benzolsulfosaures Salz mit überschüssigem Kalihydrat zum Schmelzen, so entsteht schwefligsaures Kali und Phenol:

$$\Theta_6H_5.S\Theta_3K + \Theta HK = \Theta_6H_5.\Theta H + S\Theta_3K_2.$$

Es bleibt nun noch übrig die Frage zu erörtern, ob in allen im Vorhergehenden besprochenen Sulfoderivaten die schwefelhaltigen Seitenketten durch eine dem Schwefelatom zugehörige Verwandtschaftseinheit mit dem Kohlenstoff des Benzolrestes in Verbindung stehen; oder ob vielleicht, bei einzelnen dieser Substanzen wenigstens, der Zusammenhang durch Sauerstoff vermittelt wird. 1901.

Man sieht zunächst, dass in denjenigen Benzolderivaten, welche nur Schwefel, aber keinen Sauerstoff enthalten, nothwendig eine directe Bindung von Schwefel und Kohlenstoff angenommen werden muss. Man sieht dann, dass für alle Sulfoderivate, welche nur einen Benzolrest enthalten, eine solche directe Bindung des Schwefels wenigstens angenommen werden kann. Man sieht endlich, dass im Sulfobenzid wenigstens ein Benzolrest nothwendig an Sauerstoff gebunden sein muss.

Wenn man nun bedenkt, dass aus Benzolsulfosäure und dem aus

ihr entstehenden Benzolsulfochlorid leicht Benzolschweflige Säure und Benzolsulfhydrat erhalten werden können; und zwar durch verhältnissmässig schwach wirkende Reagentien und bei glatt verlaufender Reaction, so wird man nothwendig zu der Annahme geführt, dass bei diesen Umwandlungen der Schwefel an seinem ursprünglichen Ort verharrt. Man wird also annehmen müssen, der einwirkende Wasserstoff entziehe der aus Schwefel und Sauerstoff bestehenden Seitenkette nach und nach, und zwar von aussen her Sauerstoff, bis zuletzt nur der direct an Kohlenstoff gebundene Schwefel übrig bleibt. Nach diesen Betrachtungen erscheint es gewiss am wahrscheinlichsten auch in der Benzolsulfosäure, und folglich auch im Sulfobenzid und der Benzoldisulfosäure eine directe Bindung des Schwefels anzunehmen.

Auch der Umstand, dass aus Benzolsulfhydrat und Benzolbisulfid durch Oxydation leicht Benzolsulfosäure erzeugt wird, spricht zu Gunsten dieser Auffassung. Man versteht leichter, dass sich bei diesen Oxydationen Sauerstoff an den mit dem Kohlenstoff verbunden bleibenden Schwefel anlagert, als dass sich der Sauerstoff zwischen den Schwefel und den Kohlenstoff einschieben sollte.

Das Sulfobenzid hätte dieser Auffassung nach eine unsymmetrische Constitution. Der Schwefelsäurerest $S\Theta_2$ stünde mit dem einen Benzolrest durch eine einem Schwefelatome zugehörige Verwandtschaftseinheit in Bindung.

Das Sulfobenzid wäre also

$$\Theta_6H_5-S-\Theta-\Theta-\Theta_6H_5 \quad \text{und nicht:} \quad \Theta_6H_5-\Theta-S-\Theta-\Theta_6H_5.$$

Das Verhalten des Sulfobenzids gegen Chlor und gegen Phosphorsuperchlorid scheint in der That zu Gunsten der ersteren dieser beiden Formeln zu sprechen. Man erhält: Benzolsulfochlorid und Monochlorbenzol; der eine Benzolrest wird also von Chlor entzogen und durch Chlor ersetzt, während die schwefelhaltige Gruppe mit dem andern Benzolrest in Verbindung bleibt. Stünde der Rest $S\Theta_2$ mit beiden Benzolresten in symmetrischer Weise, also durch Sauerstoff in Bindung, so wie es die zweite Formel annimmt, so hätte eine symmetrische Zersetzung, also das Auftreten zweier gleichartiger Producte erwartet werden dürfen.

1902. **Sulfoderivate der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe.** Was im Vorhergehenden über die Sulfoderivate des Benzols angegeben wurde, ist der Natur der Sache nach, auch auf die zahlreichen mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe anwendbar. Man hat zwar diese Körper bis jetzt weit weniger in dieser Richtung untersucht, aber man kennt doch für das Toluol (Methylbenzol), das Xylol (Dimethylbenzol) und selbst für das Pseudocumol des Steinkohlentheers (Trimethylbenzol) die Sulfosäuren, die Sulfochloride und die Sulfohydrate. Für das Toluol und Xylol kennt man ausserdem die der Benzolschwefligsäure entsprechenden Verbindungen; für das Toluol das

Bisulfid und das das durch dessen Oxydation entstehende Bisulfoxyd (§. 1927.), dessen analoges Benzolderivat dermalen noch unbekannt ist; für das Pseudocumol kennt man ausserdem die dem Sulfobenzid correspondirende Verbindung, das Sulfocumid.

Aus dem Mesitylen, dem Cumol (Propylbenzol) und dem Cymol sind bis jetzt nur die Sulfosäuren dargestellt; ebenso sind aus einzelnen synthetisch bereiteten Kohlenwasserstoffen, z. B. aus Methylbenzol, aus Dimethylbenzol und dem isomeren Aethylbenzol, aus synthetischem Trimethylbenzol (Pseudocumol), aus Aethyl-dimethylbenzol (Aethylxylol) und selbst aus Amylbenzol, die entsprechenden Sulfosäuren, aber bis jetzt auch nur diese, dargestellt worden.

Isomerieen. Für die Sulfoderivate der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe sind, der Theorie nach, Isomerieen denkbar, die bei dem Benzol nicht möglich sind. Es könnte nämlich vorkommen, dass die schwefelhaltigen Gruppen, in Bezug auf die schon vorhandenen Alkoholradicale verschiedene Orte einnähmen. Schon für das Methylbenzol (Toluol) wären z. B. drei Modificationen der Sulfosäure, etc. denkbar (vgl. §. 1602.). Isomerieen der Art sind bis jetzt nicht beobachtet worden.

Mit den wahren Sulfoderivaten der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe, sind ausserdem Körper isomer, bei welchen der Schwefel oder die schwefelhaltigen Gruppen nicht direct an den Kohlenstoff des Benzolkerns, sondern vielmehr an den Kohlenstoff der als Seitenketten vorhandenen Alkoholradicale gebunden sind. Alle derartigen Substanzen sind als Benzolderivate anzusehen, die durch Veränderung kohlenstoffhaltiger Seitenketten entstanden sind; ihre Beschreibung bleibt einem späteren Kapitel vorbehalten.

Für die vom Toluol sich herleitenden schwefelhaltigen Abkömmlinge namentlich sind zahlreiche Isomerieen der Art bekannt. Die Ursache der Isomerie aller dieser Körper ist leicht verständlich; sie ergiebt sich beispielsweise aus folgenden Formeln*).

Θ_7H_7Br . . . $\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta H_3\\ Br\end{matrix}\right.$. isomer mit . $\Theta_6H_5.\Theta H_2Br$

Bromtoluol. Benzylbromid.

$\Theta_7H_7.SH$ . . . $\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta H_3\\ SH\end{matrix}\right.$ " " . $\Theta_6H_5.\Theta H_2.SH$

Toluolsulfhydrat (Metabenzylsulfhydrat). Benzylsulfhydrat.

$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_7\\ \Theta_7H_7\end{matrix}\right\}S_2$ . . . $\begin{matrix}\Theta_6H_4\\ \Theta_6H_4\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\Theta H_3\\ S_2\\ \Theta H_3\end{matrix}\right.$ " " . $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5.\Theta H_2\\ \Theta_6H_5.\Theta H_2\end{matrix}\right\}S_2$

Toluolbisulfid. (Metabenzylbisulfid). Benzylbisulfid.

*) Vgl. Märcker, Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 75. CXL. 87,

Substitutionsproducte der Sulfoderivate.

1903. Es wurde früher schon erwähnt, dass in den Sulfoderivaten des Benzols und der mit ihm homologen Kohlenwasserstoffe der vom Benzol noch vorhandene Wasserstoff durch alle diejenigen Elemente oder Gruppen ersetzt werden kann, welche den Wasserstoff des Benzols selbst zu vertreten im Stande sind. Substitutionsderivate der Art können im Allgemeinen auf zwei Wegen erhalten werden. Entweder dadurch, dass man in fertig gebildete Sulfoderivate, durch Substitution, Chlor, Brom, oder die Nitrogruppe einführt; oder dadurch, dass man Substitutionsderivate des Benzols in Sulfoderivate umwandelt.

Der erstere Weg ist bis jetzt nur selten in Anwendung gekommen; nach der zweiten Methode ist eine grössere Anzahl substituirter Sulfoderivate erhalten worden, und man kann annehmen, dass nahezu Alles, was oben über die Bildung der Sulfoderivate des Benzols angegeben wurde, auch auf die Körper anwendbar ist, die sich aus dem Benzol durch Vertretung von Wasserstoff durch Elemente oder Gruppen herleiten. Da die substituirten Sulfoderivate später ausführlicher besprochen werden, so genügen hier wenige Angaben.

Aus den Chlor-, Brom- und Jod-substitutionsproducten des Benzols (und seiner Homologen) und ebenso aus den Nitroderivaten können zunächst durch Einwirkung von Schwefelsäure Sulfosäuren erhalten werden, die dann weiterer Umwandlung fähig sind. Für alle Körper der Art, die indessen bis jetzt nur wenig untersucht wurden, sind der Theorie nach verschiedene isomere Modificationen möglich, deren Isomerie durch die relativ verschiedene Stellung der den Wasserstoff ersetzenden Elemente oder Gruppen bedingt ist.

Auch aus den Amidoderivaten des Benzols, etc., also aus dem Anilin und seinen Homologen können durch Behandlung mit Schwefelsäure zunächst Sulfosäuren erhalten werden. Auch hier sind zunächst durch Verschiedenheit der relativen Stellung veranlasste Isomerieen möglich. Es sind aber ausserdem noch weitere Isomerieen zu berücksichtigen, die nur für Substanzen, welche Wasserstoffhaltige Seitenketten enthalten, vorkommen können. Der Schwefelsäurerest $S\Theta_3H$ kann nämlich entweder Wasserstoff des Benzolkerns vertreten und so wahre Sulfoderivate erzeugen; er könnte andrerseits Wasserstoff der Amidogruppe ersetzen und zur Bildung amidartiger Verbindungen Veranlassung geben. (vgl. §. 1890.). Z. B.:

$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\S\Theta_3H\end{matrix}\right.$	$\Theta_6H_5.NH.S\Theta_3H.$
Amidobenzolsulfosäure (s. g. Sulfanilsäure, etc.)	Benzol-sulfaminsäure (wahre Sulfanilsäure.)
$\Theta_6H_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\S\Theta_3H\\S\Theta_3H\end{matrix}\right.$	$\Theta_6H_5.N\left\{\begin{matrix}S\Theta_3H\\S\Theta_3H.\end{matrix}\right.$
Amido-benzoldisulfosäure (s. g. Disulfanilsäure. §. 1928.)	Benzol-disulfaminsäure. (Disulfanilsäure. §. 1891.).

Aus den amidirten Sulfosäuren, von welchen gewisse Modificationen aus nitrirten Sulfosäuren darstellbar sind, können dann weitere Umwandlungsproducte erhalten werden, z. B. Diazoderivate, etc.

Auch die Phenole, die sich vom Benzol (und seinen Homologen) durch Eintritt des Wasserrestes ϴH herleiten, erzeugen bei Einwirkung von Schwefelsäure wahre Sulfoderivate. Schon für den einfachsten Körper dieser Gruppe, für das Phenol: $ϴ_6H_6ϴ$, sind der Theorie nach drei Modificationen der Monosulfosäure möglich, deren Verschiedenheit wiederum durch die relativ verschiedene Stellung der den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Gruppen veranlasst wird. Auch hier ist ausserdem eine andre Kategorie isomerer Substanzen denkbar, bei welchen der Schwefelsäurerest den Wasserstoff des Hydroxyls ersetzt, also mit dem Kohlenstoff nur indirect in Bindung steht. (vgl. §. 1886.). Z. B.:

$ϴ_6H_4\begin{cases}ϴH\\Sϴ_3H\end{cases}$	$ϴ_6H_5.ϴ.Sϴ_3H$
Phenolsulfosäure.	Phenolschwefelsäure.

Dass auch die Bihydroxylderivate, etc. des Benzols, dass die Substitutionsproducte des Phenols u. s. f. Sulfoderivate zu erzeugen im Stande sind, bedarf keiner besonderen Erwähnung. Die Bildung der Sulfoderivate und namentlich der Sulfosäuren ist eine den Benzolderivaten so allgemeine Reaction, dass selbst aus Azobenzol (§. 1922.) und verwandten Körpern Sulfosäuren erhalten werden können.

Sulfoderivate des Benzols.

1904. Da die Sulfoderivate des Benzols oben (§§. 1893 ff.), gelegentlich der allgemeinen Betrachtungen über die Sulfoderivate, als Beispiel benutzt worden sind, so ist dort bereits das Wichtigste über die Zusammensetzung, die Bildungsweisen und den chemischen Charakter dieser Verbindungen zusammengestellt, und es bleibt also nur noch übrig die hierher gehörigen Substanzen einzeln zu beschreiben.

Thiobenzol, Benzolsulfhydrat*): $ϴ_6H_5 . SH$ (Phenylsulfhydrat, Benzylsulfhydrat, Benzylmercaptan). Das Benzolsulfhydrat wurde von Vogt 1861 entdeckt; er erhielt es indem er Benzolsulfochlorid (§. 1910.) mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelte. Kekulé und Szuch fanden vor Kurzem, dass es auch bei Einwirkung von Phosphorsulfid auf Phenol (§. 1899.) gebildet wird.

Darstellung. 1) Man übergiesst in einem geräumigen Kolben Zink mit verdünnter Schwefelsäure und setzt, sobald die Wasserstoffentwicklung lebhaft im Gange ist, Benzolsulfochlorid zu. Nach etwa 24 Stunden unterwirft man das Ganze der Destillation; der Rückstand enthält, neben den unorganischen Substanzen, Benzolbisulfid (§. 1906.).

---

*) Vogt, Ann. Chem. Pharm. CXIX. 142; Kekulé u. Szuch. Unveröff. Unters.

Bei Verarbeitung grösserer Mengen wird zweckmässig das bei der ersten Destillation erhaltene Oel nochmals mit Zink und Schwefelsäure behandelt. Dann wird über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. (Vogt). 2) Man destillirt reines Phenol (1 Th.) mit fünffach Schwefelphosphor (2 Th.) und scheidet aus dem Destillat, welches neben Benzolsulfhydrat noch wesentlich Benzol, Benzolsulfid (§. 1905.) und etwas Benzolbisulfid enthält, das Benzolsulfhydrat durch wiederholte Rectification (Kekulé und Szuch).

Das Benzolsulfhydrat ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Es siedet bei etwa 165°; sp. Gew. 1,08. Es besitzt einen intensiv widerlichen Geruch und verursacht auf der Haut einen brennenden Schmerz; sein Dampf reizt die Augen und verursacht vorübergehenden Schwindel, etc. Es ist unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Es löst Schwefel und Jod.

Von oxydirenden Substanzen wird das Benzolsulfhydrat leicht in Benzolbisulfid übergeführt, durch dessen weitere Oxydation dann Benzolsulfosäure gebildet werden kann. Diese Umwandlung in Benzolbisulfid erfolgt, namentlich bei Anwesenheit von Ammoniak, schon durch den Sauerstoff der Luft. Auch bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid erzeugt das Benzolsulfhydrat, neben andern Producten, Benzolbisulfid.

Das Benzolsulfhydrat besitzt, wie das Mercaptan, die Eigenschaft den an Schwefel gebundenen Wasserstoff leicht gegen Metalle auszutauschen und so salzartige Verbindungen zu erzeugen. Durch trockne Destillation dieser Verbindungen, namentlich des Bleisalzes, entsteht, neben Schwefelmetall, Benzolsulfid (Kekulé und Szuch).

Benzol-natriumsulfid: $\Theta_6H_5.\mathrm{SNa}$. Das Benzolsulfhydrat löst Natrium unter Wasserstoffentwicklung auf; verjagt man das überschüssige Sulfhydrat durch Hitze, so bleibt eine weisse Salzmasse, die in Alkohol löslich ist.

Benzolquecksilbersulfid: $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5.S\\ \Theta_6H_5.S\end{matrix}\right\}\overset{''}{Hg}$. Trocknes Benzolsulfhydrat wirkt auf Quecksilberoxyd unter starker Erhitzung lebhaft ein; auch die alkoholische Lösung des Benzolsulfhydrats nimmt leicht Quecksilberoxyd auf. Zieht man die entstandene weisse Salzmasse mit siedendem Alkohol aus, so scheidet die Lösung beim Erkalten weisse, seideglänzende Nadeln von Benzolquecksilbersulfid aus. — Wird eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Benzolsulfhydrat vermischt, so entsteht eine chlorhaltige Doppelverbindung, die aus siedendem Alkohol in seideglänzenden Blättchen krystallisirt: $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5.S\\ Cl\end{matrix}\right\}\overset{''}{Hg}$.

Das Benzol-silbersulfid scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Benzolsulfhydrat und salpetersaurem Silber als blassgelber, krystallinischer Niederschlag aus. Das Benzol-kupfersulfid, in entsprechender Weise mit essigsaurem Kupferoxyd dargestellt, ist ein blassgelber Niederschlag.

Benzol-bleisulfid: $(\Theta_6H_5.S)_2\overset{''}{Pb}$, durch doppelte Zersetzung von Benzolsulfhydrat mit essigsaurem Bleioxyd in alkoholischer Lösung erhalten, ist ein schön gelber, krystallinischer Körper, der nach dem Trocknen Seideglanz zeigt.

Bei etwa 120° wird die Substanz zinnoberroth, bei etwa 200° wieder gelb; über 230° schmilzt sie zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder zu einer gelben Masse erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein, und es destillirt Benzolsulfid.

1905. Benzolsulfid (Phenylsulfid): $\Theta_{12}H_{10}S = \Theta_6H_5 . S . \Theta_6H_5$. Das Benzolsulfid kann, wie das Benzolsulfhydrat, sowohl aus Benzol als aus Phenol erhalten werden. Stenhouse*) stellte es 1865 zuerst dar indem er benzolsulfosaure Salze (§. 1909.) der trocknen Destillation unterwarf. Kekulé und Szuch erhielten es, neben Benzolsulfhydrat, bei Einwirkung von fünffach Schwefelphosphor auf Phenol; sie zeigten ferner, dass einzelne Salze des Benzolsulfhydrats beim Erhitzen, neben Schwefelmetall, Benzolsulfid erzeugen.

Darstellung. 1) Man unterwirft trocknes und gepulvertes benzolsulfosaures Natron in nicht allzugrossen Mengen (25—30 Gramm), und zweckmässig in einem metallenen Destillirapparat, der trocknen Destillation und reinigt das Product durch wiederholte Rectification. Man erhält etwa 15 pC.; der benzolsulfosaure Kalk liefert schlechtere Ausbeute. (Stenhouse). 2) Aus dem bei Destillation von Phenol mit Schwefelphosphor entstehenden Product kann das Benzolsulfid durch wiederholte Rectification abgeschieden werden (Kekulé und Szuch).

Das Benzolsulfid ist eine farblose Flüssigkeit, von unangenehmem, lauchartigem Geruch. Es siedet bei 292°,5; spec. Gew. 1,12. Von Wasser wird es nicht, von Alkohol namentlich in der Hitze leicht gelöst; mit Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol mischt es sich in jedem Verhältniss. Die alkoholische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber und mit Quecksilberchlorid keinen Niederschlag.

Das Benzolsulfid wird von Salpetersäure und überhaupt von oxydirenden Substanzen und oxydirenden Gemischen leicht angegriffen; es entsteht Sulfobenzid. (§. 1908.).

Benzolbisulfid (Phenylbisulfid, Benzylbisulfid); $\Theta_{12}H_{10}S_2 = \Theta_6H_5 . S_2 . \Theta_6H_5$. Vogt**) erhielt diese Verbindung durch Oxydation von Benzolsulfhydrat (§. 1904.); er beobachtete weiter, dass sie in geringer Menge schon bei der Darstellung des Benzolsulfhydrats aus Benzolsulfochlorid (mit Zink und Schwefelsäure) gebildet wird; er fand endlich, dass sie auch entsteht, wenn man Benzolsulfhydrat mit Phosphorchlorid behandelt.

Zur Darstellung des Benzolbisulfids erwärmt man, in einer mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr verbundenen Retorte, Benzolsulfhydrat mit überschüssiger Salpetersäure von 1,2 sp. Gew., bis zur beginnenden Reaction. Die Einwirkung setzt sich von selbst fort, und zwar stossweise und bisweilen mit schwachen Detonationen. Das Product sinkt als schweres Oel zu Boden und erstarrt beim

*) Ann. Chem. Pharm. CXL. 284.

**) ibid. CXIX. 148.

Erkalten krystallinisch. Man wäscht mit Wasser und krystallisirt mehrmals aus Alkohol um. (Vogt). Oxydation mit Chromsäure führt zu demselben Resultat (Kekulé u. Szuch).

Wird eine Lösung von Benzolsulfhydrat in alkoholischem Ammoniak einer möglichst langsamen Verdunstung überlassen, so bilden sich grosse, wohlausgebildete Krystalle von Benzolbisulfid. (Vogt).

Das Benzolbisulfid krystallisirt beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung in weissen, glänzenden Nadeln; es schmilzt bei 60° zu einem schwach gelblich gefärbten Oel, welches bei ruhigem Erkalten erst weit unter dem Schmelzpunkt wieder erstarrt; es ist bei hoher Temperatur unzersetzt destillirbar. Das Benzolbisulfid ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether.

Von nascirendem Wasserstoff, also durch ein Gemisch von Zink und Säure, wird das Benzolbisulfid wieder rückwärts in Benzolsulfhydrat umgewandelt. Oxydirende Substanzen erzeugen als Endproduct Benzolsulfosäure, wenigstens erhielt Vogt diese Säure (wie es scheint neben Nitrobenzol) als er Benzolbisulfid anhaltend mit Salpetersäure kochte. Vielleicht gelingt es bei gemässigter Oxydation Benzolschwefligsäure zu erhalten, oder auch das dem Toluolbisulfoxyd (§. 1927.) entsprechende, bis jetzt unbekannte Benzolderivat.

1907. Benzolschwefligsäure (Benzylschweflige Säure, Sulfobenzolhydrür): $C_6H_5 . SO_2H$. Die Benzolschwefligsäure, oder vielmehr Salze dieser Säure, bilden sich, wie oben schon erörtert (§. 1898. 4.), bei Einwirkung gewisser Metallverbindungen auf Benzolsulfochlorid (§. 1910.). Kalle *) erhielt sie 1860, indem er Benzolsulfochlorid in ätherischer Lösung mit Zinkäthyl behandelte; Otto und Ostrop **) zeigten später, dass Natriumamalgam dieselbe Umwandlung weit leichter hervorbringt.

Zur Darstellung der Benzolschwefligsäure lässt man auf eine Lösung von Benzolsulfochlorid in wasser- und alkohol-freiem Aether Natriumamalgam einwirken, und zersetzt das, neben Chlornatrium entstehende benzolschwefligsaure Natron, nach Verdunsten des Aethers, mit Salzsäure. Wenn die angewandten Materialien möglichst trocken sind, wenn der Sauerstoff sorgfältig ausgeschlossen und die Reaction durch Abkühlen gemässigt wird, so erhält man etwa $^2/_3$ der theoretisch möglichen Ausbeute. (Otto und Ostrop).

Kalle fügte, in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben, zu einer Lösung von Benzolsulfochlorid in reinem Aether allmälig Zinkäthyl. Die Einwirkung erfolgt nicht direct, aber nach einiger Zeit scheidet sich ein weisses Pulver aus. Wenn genügend Zinkäthyl eingetragen und der Geruch nach Benzolsulfochlorid verschwunden ist, besteht das Product aus einer weissen, breiigen Masse, die neben dem Zinksalz der Benzolschwefligsäure noch überschüssiges Zinkäthyl enthält. Man verjagt den Aether durch Destillation und zersetzt das Zinkäthyl durch

*) Ann. Chem. Pharm. CXV. 354. u. bes. CXIX. 153.

**) Zeitschr. f. Chemie. 1866, 372. u. bes. 599.

Wasser. Man erhält so ein basisches Zinksalz der Benzolschwefligsäure, welches selbst in siedendem Wasser nicht löslich ist; durch Einleiten von Kohlensäure wird das neutrale, in Wasser lösliche Zinksalz erzeugt. Man zersetzt zweckmässig das basische Zinksalz direct durch heisse Salzsäure; die filtrirte Lösung giebt dann beim Erkalten weisse Krystalle von Benzolschwefligsäure.

Sowohl Kalle als Otto und Ostrop beobachteten bei der Darstellung der Benzolschwefligsäure das Auftreten einer in Wasser unlöslichen, flüssigen Verbindung, von süsslich unangenehmem Geruch, die bis jetzt nicht näher untersucht ist.

Die Benzolschwefligsäure krystallisirt mit ausnehmender Leichtigkeit. Sie bildet, selbst beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung, grosse, oft zolllange, völlig farblose und starkglänzende Prismen oder Skalenoeder, die meist federfahnenähnliche Streifung zeigen. Sie schmilzt bei 68⁰—69⁰ und wird bei etwas über 100⁰ zersetzt. Sie ist in kaltem Wasser nur schwer, in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether leicht löslich. Die wässrige Lösung reagirt anfangs sauer und wirkt dann, wie schweflige Säure bleichend.

Die Benzolschwefligsäure oxydirt sich ausnehmend leicht; sie wird schon durch den Sauerstoff der Luft, selbst bei Abschluss von Feuchtigkeit, in Benzolsulfosäure (§. 1909.) übergeführt. Mässig concentrirte Salpetersäure wirkt bei gelindem Erwärmen heftig ein; man erhält Benzolsulfosäure und Nitobenzolsulfosäure (§. 1916.). Rothe rauchende Salpetersäure erzeugt ebenfalls Nitrobenzolsulfosäure; gleichzeitig entsteht, neben freier Schwefelsäure, Nitrobenzol und eine krystallisirbare, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Verbindung, die bei 98⁰,5 schmilzt und der die Formel $\Theta_{18}H_{16}N_2S_3\Theta_6$ zuzukommen scheint.

Chlor und Brom wirken auf die Benzolschwefligsäure leicht ein, und erzeugen, selbst bei Gegenwart von Wasser Benzolsulfochlorid und Benzolsulfobromid (§. 1910). Z. B.:

$$\Theta_6H_5 . S\Theta_2H + Br_2 = \Theta_6H_5 . S\Theta_2Br + HBr.$$

Phosphorsuperchlorid wirkt, theilweise wenigstens, wie freies Chlor; es entsteht Phosphorchlorür, Salzsäure und Benzolsulfochlorid:

$$\Theta_6H_5 . S\Theta_2H + PCl_5 = \Theta_6H_5 . S\Theta_2Cl + HCl + PCl_3$$

Die Reaction verläuft indessen nicht einzig nach dieser Gleichung. Es wird gleichzeitig Phosphoroxychlorid gebildet und ein nicht näher untersuchtes ölförmiges Product, welchem Otto und Ostrop die Formel $\Theta_{12}H_{10}S_2\Theta_4$ beilegen, während die mitgetheilte Zersetzungsgleichung zu der Formel: $\Theta_{12}H_{10}S_2\Theta_3$ führt:

$$2\ \Theta_6H_5 . S\Theta_2H + PCl_5 = \Theta_{12}H_{10}S_2\Theta_3 + P\Theta Cl_3 + 2\ HCl.$$

Salze der Benzolschwefligsäure. Sie sind alle in Wasser, viele auch in Alkohol löslich.

Das Ammoniaksalz ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, es krystallisirt in seideglänzenden Blättchen. Das Barytsalz bleibt beim Eindampfen der wässrigen Lösung in Krystallwarzen, die sich in Wasser ziemlich,

in Alkohol wenig lösen. Das Kupfersalz bildet gelblich grüne, atlasglänzende Blättchen. Das neutrale Zinksalz ist in siedendem Wasser kaum löslicher als in kaltem, es scheidet sich beim Verdampfen in Form schief-rhombischer Blättchen aus. Die Existenz eines basischen, in Wasser unlöslichen Zinksalzes wurde oben erwähnt. Das Silbersalz: $\Theta_6H_5.S\Theta_2Ag$ ist in kaltem Wasser schwer löslich, es wird desshalb als käsiger Niederschlag erhalten, wenn die wässrige Lösung der Benzolschwefligsäure mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wird. Aus heisser Lösung krystallisirt es beim Erkalten in atlasglänzenden Blättchen (Kalle).

1908. Benzolsulfoxyd, Sulfobenzid*): $\Theta_{12}H_{10}S\Theta_2 = \Theta_6H_5.S\Theta_2.\Theta_6H_5$. Das Sulfobenzid wurde von Mitscherlich 1834 entdeckt. Es entsteht bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid und auch von rauchender Schwefelsäure auf Benzol. Freund erhielt es in geringer Menge bei trockner Destillation von Benzolsulfosäure; Stenhouse durch Oxydation des bei trockner Destillation von benzolsulfosauren Salzen entstehenden Benzolsulfids (§. 1905).

Darstellung: 1) Man mischt Benzol langsam mit Schwefelsäureanhydrid; zweckmässig indem man das Schwefelsäureanhydrid direct in das das Benzol enthaltende Gefäss überdestillirt. Giesst man das Product in viel Wasser, so scheidet sich krystallinisches Sulfobenzid aus, dem das überschüssig angewandte Benzol anhaftet; die Lösung enthält Benzolsulfosäure (§. 1909.). Man filtrirt, wäscht mit Wasser und krystallisirt mehrmals aus Alkohol um. — Wird Benzol mit rauchender Schwefelsäure gemischt, wie man es früher zur Darstellung der Benzolsulfosäure that, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser etwas Sulfobenzid aus. — 2) Stenhouse bringt Benzolsulfid (2 Th.), Wasser (10 Th.) und Schwefelsäure (5 Th.) in einen mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben und setzt dem siedenden Gemisch allmälig chromsaures Kali (3 Th.) zu. Man erhitzt noch 20 bis 30 Minuten, filtrirt und reinigt die auf dem Filter bleibenden Krystalle durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Alkohol. Stenhouse nannte die so dargestellte Substanz Sulfobenzolen und hielt sie für verschieden von Sulfobenzid. Sie ist nach Versuchen von Kekulé und Szuch identisch mit Sulfobenzid.

Das Sulfobenzid ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser; es löst sich reichlich in heissem, weniger in kaltem Alkohol; auch von Aether und von Benzol wird es gelöst. Es krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Tafeln; aus siedendem Wasser in feinen, verfilzten Nadeln; aus Benzol in grossen, wohl ausgebildeten Prismen. Es schmilzt bei 128°—129° (Freund, Otto); es destillirt bei hoher Temperatur ohne Zersetzung und sublimirt schon unter dem Siedepunkt.

Das Sulfobenzid ist sehr beständig. Es wird von wässrigen oder alkoholischen Alkalien selbst in der Hitze nicht verändert. Es löst sich

*) Mitscherlich, Pogg, Ann. XXXI. 625; Ann. Chem. Pharm. XII. 308; Gericke, Ann. Chem. Pharm. XCVIII. 389, u. bes. C. 207; Freund, ibid. CXX. 81; Otto, ibid. CXXXVI 154; Otto und Ostrop, CXLI. 93; Stenhouse, ibid. CXL. 289.

in heisser concentrirter Salzsäure und in heisser verdünnter Schwefelsäure; selbst concentrirte Schwefelsäure löst es anfangs unverändert und erzeugt erst beim Erhitzen allmälig Benzolsulfosäure:

$$\underset{\text{Sulfobenzid.}}{\Theta_6H_5.S\Theta_2.\Theta_6H_5} + S\Theta_4H_2 = 2\ \underset{\text{Benzolsulfosäure.}}{\Theta_6H_5.S\Theta_3H}$$

Auch von Salpetersäure wird es nur schwierig angegriffen; rauchende Salpetersäure erzeugt indess beim Erhitzen Nitrosubstitutionsproducte (§. 1925), durch deren Reduction dann Amidoderivate erhalten werden können.

Erhitzt man Sulfobenzid mit Phosphorsuperchlorid auf etwa 160°, so tritt Zersetzung ein, durch die Phosphorchlorür, Monochlorbenzol (§. 1628.) und Benzolsulfochlorid (§. 1910) gebildet werden (Otto).

$$\underset{\text{Sulfobenzid.}}{\Theta_6H_5.S\Theta_2.\Theta_6H_5} + PCl_5 = \underset{\text{Benzolsulfochlorid.}}{\Theta_6H_5.S\Theta_2Cl} + \underset{\text{Monochlorbenzol.}}{\Theta_6H_5Cl} + PCl_3$$

Chlor und Brom wirken, wie schon Mitscherlich fand, bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Sulfobenzid ein; behandelt man dagegen bis nahe zum Siedepunkt erhitztes Sulfobenzid mit Chlor so bildet sich, neben andren Producten, gechlortes Benzol (Mitscherlich). Die neueren Versuche über die Einwirkung des Chlors auf Sulfobenzid haben zu anscheinend widersprechenden Resultaten geführt, deren Verschiedenheit sich indessen wohl durch Verschiedenheit der Versuchsbedingungen erklärt.

Nach Gericke *) verbindet sich das Sulfobenzid, namentlich bei Einwirkung des Sonnenlichtes direct mit Chlor und erzeugt eine additionelle Verbindung, (§. 1924.), das:

$$\text{Sulfobenzidchlorid} = \left.\begin{matrix}Cl_2.\Theta_6H_5\\ Cl_2\ \Theta_6H_5\end{matrix}\right\}S\Theta_2\ ;$$

Dieses, obgleich ohne Zersetzung flüchtig, zerfällt bei raschem Erhitzen, oder auch bei Behandlung mit alkoholischer Kalilösung in Salzsäure und gechlortes Sulfobenzid (vgl. §. 1924.).

$$\underset{\text{Sulfobenzidchlorid.}}{\left.\begin{matrix}Cl_2.\Theta_6H_5\\ Cl_2.\Theta_6H_5\end{matrix}\right\}S\Theta_2} = \underset{\text{Bichlorsulfobenzid.}}{\left.\begin{matrix}\Theta_6H_4Cl\\ \Theta_6H_4Cl\end{matrix}\right\}S\Theta_2} + 2\ HCl$$

Das Sulfobenzid zeigt demnach, in geeigneten Bedingungen wenigstens, ein dem Benzol völlig analoges Verhalten.

*) Ann. Chem. Pharm. C. 213

Nach Otto und Ostrop*) ist Chlor im zerstreuten Licht und in der Kälte ohne Wirkung. Bei etwa 120°—130° dagegen tritt Zersetzung ein; man erhält (wie bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid) Benzolsulfochlorid und Monochlorbenzol:

$$\Theta_6H_5.S\Theta_2.\Theta_6H_5 + Cl_2 = \Theta_6H_5.S\Theta_2Cl + \Theta_6H_5Cl$$

Sulfobenzid. Benzolsulfochlorid. Monochlorbenzol.

Lässt man Chlor im Sonnenlicht auf Sulfobenzid einwirken, so erhält man, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, nur gechlorte Benzole, oder vielmehr deren Chlorverbindungen; es entsteht kein Benzolsulfochlorid.

Dass bei den zuletzt erwähnten Versuchen kein Benzolsulfochlorid erhalten wurde, erklärt sich wohl dadurch, dass das Chlor in reichlichem Ueberschuss in Anwendung kam, und dass das Benzolsulfochlorid selbst von Chlor zersetzt wird.

Der Umstand, dass Otto und Ostrop die von Gericke beschriebenen Verbindungen nicht erhalten konnten, findet seine Erklärung vielleicht darin, dass Gericke das Sulfobenzid stark erhitzte, so dass also das Chlor wesentlich auf Sulfobenzid in Dampfform einwirkte; Bedingungen, die auch bei dem Benzol zur Bildung von Chloradditionsproducten ganz besonders geeignet zu sein scheinen (vgl. §. 1619.).

Ueber die bei Behandlung von Sulfobenzid mit Chlor im Sonnenlicht entstehenden Chlorderivate des Benzols mögen hier einige nachträgliche Angaben Platz finden (vgl. §§. 1626 ff.).

Das Rohproduct ist eine ölige Flüssigkeit, die viel weisse Krystalle enthält. Diese haben die Zusammensetzung $\Theta_6H_5Cl_7$, sie sind also wahrscheinlich das Hexachlorid des einfach gechlorten Benzols: $\Theta_6H_5Cl.Cl_6$. Die Verbindung krystallisirt aus heisser, alkoholischer Lösung in glasglänzenden, quadratischen Prismen, die bei 255°—257° schmelzen; sie ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether. Sie wird von alkoholischer Kalilösung zersetzt; neben Chlorkalium entsteht wahrscheinlich Tetrachlorbenzol: $\Theta_6H_2Cl_4$.

Der ölförmige Theil des Productes scheint aus an Chlor ärmeren Additionsproducten gechlorter Benzole zu bestehen. Durch Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge werden Chlorsubstitutionsproducte des Benzols erhalten, von welchen einige näher untersucht wurden.

Tetrachlorbenzol: $\Theta_6H_2Cl_4$; aus dem bei 250° — 260° siedenden Antheil. Es krystallisirt aus gesättigter Alkohol-lösung in kleinen, weissen Nadeln, aus verdünnter in deutlichen Prismen. Schmelzp. 33°.

Pentachlorbenzol: Θ_6HCl_5, lange, seideglänzende Nadeln, die bei 215°—220° schmelzen und in kaltem Alkohol fast unlöslich sind. Aus den Mutterlaugen dieser Krystalle wurde ein Körper erhalten, der ebenfalls die Zusammensetzung des Pentachlorbenzols zeigte, der sich aber leichter in Alkohol löste und bei 79°—85° schmolz.

Diesen Angaben nach müssten die so dargestellten Chlorderivate des Benzols für verschieden von den gleich zusammengesetzten Körpern gehalten werden,

*) Ann. Chem. Pharm. CXLI. 93.

die früher beschrieben wurden. (§. 1628.). Das Pentachlorbenzol scheint übrigens nicht rein dargestellt worden zu sein, insofern es schon 40°—45° unter dem angegebenen Schmelzpunkt teigig wurde.

1909. Benzolsulfosäure*), Sulfobenzolsäure, Benzinschwefelsäure, Sulfophenylsäure, etc.: $\Theta_6H_5 . S\Theta_3H$. Die Benzolsulfosäure wurde 1834 von Mitscherlich entdeckt. Sie bildet sich leicht bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzol; und zwar, im Widerspruch mit den älteren Angaben von Faraday und Mitscherlich, schon bei Anwendung von Schwefelsäurehydrat und in der Kälte. Erwärmen beschleunigt die Reaction. Rauchende Schwefelsäure wirkt energischer, bildet aber gleichzeitig etwas Sulfobenzid (§. 1908.). Die Benzolsulfosäure bildet sich ferner beim Erwärmen von Sulfobenzid mit Schwefelsäure, bei Oxydation von Benzolsulfhydrat (§. 1904.), Benzolsulfid (§. 1905.), Benzolbisulfid (§. 1906.) und Benzolschwefligsäure (§. 1907.).

Zur Darstellung der Benzolsulfosäure schüttelt man zweckmässig Benzol unter gelindem Erwärmen mit englischer Schwefelsäure. Aus der rohen Säure stellt man zunächst das Baryt- oder das Bleisalz, oder auch das Kalksalz dar; aus diesen durch doppelte Zersetzung andre Salze oder auch die freie Säure.

Die Benzolschwefelsäure ist krystallisirbar; sie bildet kleine, weisse, vierseitige Tafeln, die an feuchter Luft zerfliessen und in Wasser und Alkohol sehr löslich sind. Die krystallisirte Säure hat, nach Otto und Ostrop, die Formel: $\Theta_6H_5 . S\Theta_3H + 1^1/_2\ H_2\Theta$. Sie ist sehr beständig und kann mit Wasser, mit Alkalien und mit den meisten Säuren gekocht werden ohne Zersetzung zu erleiden. Bei trockner Destillation findet indess Zersetzung statt. Ein Theil der Säure verkohlt unter Bildung von schwefliger Säure; ein andrer Theil regenerirt Benzol; gleichzeitig wird etwas Sulfobenzid gebildet (Freund).

$$\underset{\text{Benzolsulfosäure.}}{\Theta_6H_5 . S\Theta_3H} = \underset{\text{Benzol.}}{\Theta_6H_6} + S\Theta_3$$

$$\underset{\text{Benzolsulfosäure.}}{2\,\Theta_6H_5 . S\Theta_3H} = \underset{\text{Sulfobenzid.}}{(\Theta_6H_5)_2S\Theta_2} + S\Theta_4H_2$$

Concentrirte Salpetersäure wirkt substituirend und erzeugt Nitrobenzolsulfosäure (§. 1916.). Rauchende Schwefelsäure und selbst Schwefelsäurehydrat führen die Benzolsulfosäure bei längerem Erwärmen in Benzoldisulfosäure über.

Die Benzolsulfosäure ist eine einbasische Säure, sie bildet also wesentlich neutrale Salze und ebenso nur neutrale Aether. Die benzolsulfosauren Salze liefern bei trockner Destillation, neben andern Producten, Benzolsulfid (§. 1905.). Bei Destillation des Ammoniaksalzes wird viel

*) Mitscherlich, Pogg. Ann. XXXI. 283 u. 634.

saures schwefligsaures Ammoniak erzeugt und Benzol regenerirt, gleichzeitig wird etwas Benzolsulfamid (§. 1911) gebildet (Stenhouse). Durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid oder von Phosphoroxychlorid auf benzolsulfosaure Salze erhält man Benzolsulfochlorid (§. 1910).

Wird benzolsulfosaures Natron oder Kali mit Kalihydrat (etwa 3 Th.) geschmolzen, so entsteht schwefligsaures Kali und Phenol. Die Reaction tritt erst ein, wenn das Kalihydrat alles Wasser verloren hat. Sie ist ausnehmend nett und das Phenol wird leicht rein und krystallisirt erhalten (Kekulé *).

Isomere Modificationen. Der Theorie nach sind isomere Modificationen der Benzolsulfosäure nicht denkbar, oder wenigstens nicht wahrscheinlich. Eine genauere Untersuchung der von Schmitt **) durch Zersetzung der von Diazobenzolsulfosäure (§. 1921) dargestellten Benzolsulfosäure, welche Schmitt für verschieden von der aus Benzol bereiteten Sulfosäure hält, wird also voraussichtlich die Identität beider Säuren nachweisen.

Die von Church ***) beschriebene Parabenzolsulfosäure, welche dieser Chemiker aus Parabenzol erhalten haben will, bedarf kaum der Erwähnung, da die Existenz des Parabenzols, dessen Vorkommen im Steinkohlentheer von Church behauptet wird, zum mindesten zweifelhaft ist.

Salze der Benzolsulfosäure †). Die benzolsulfosauren Salze sind zum Theil sehr schön krystallisirbar; sie sind alle in Wasser, die meisten auch in Alkohol leicht löslich.

Nach Mitscherlich bildet namentlich das Kupfersalz wohlausgebildete, grosse Krystalle. Gericke erhielt die Salze von Natrium, Calcium, Baryum, Zink, Blei und Kupfer in Form kleiner, rhombischer Blättchen. Genauere Angaben liegen nur über folgende Salze vor. Das Barytsalz bildet perlmutterglänzende Tafeln oder Blättchen, die über Schwefelsäure verwittern und in Alkohol wenig löslich sind. Sie sind: $(C_6H_5.SO_3)_2\overset{''}{Ba} + H_2O$. Das Kupfersalz bildet grosse, aber dünne, tafelförmige, lichtblaue Krystalle, es ist in Alkohol löslich: $(C_6H_5.SO_3)_2\overset{''}{Cu} + 6H_2O$ (Freund). Das gut krystallisirte Zinksalz ist: $(C_6H_5.SO_3)_2\overset{''}{Zn} + 6H_2O$ (Vogt, Kalle), es bildet, wie das Eisenoxydulsalz, schöne, sechseitige Tafeln. Für das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Silbersalz giebt Freund, gestützt auf eine Silberbestimmung, die Formel: $C_6H_5.SO_3\overset{'}{Ag} + 8H_2O$; Kolbe macht darauf aufmerksam, dass das untersuchte Salz wohl eher ein saures Salz gewesen sei.

Das benzolsulfosaure Anilin: $C_6H_5.SO_3H.NH_2C_6H_5$ bildet, nach Ge-

---

*) Kekulé, unveröffentl. Untersuch.

**) Ann. Chem. Pharm. CXX. 152.

***) ibid. CIV. 118.

†) Vgl. bes. Mitscherlich, loc. cit. Gericke, Ann. Chem. Pharm. C. 208 und 216; Freund, ibid. CXX. 77; Vogt, ibid. CXIX. 151; Kalle, ibid. CXIX. 161; Stenhouse, ibid. CXL. 287.

ricke, lange, seideglänzende, strahlig gruppirte Nadeln, die bei 201° schmelzen, und schon unter dem Schmelzpunkt sublimiren. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht, in Aether kaum löslich.

Benzolsulfosäure-äthyläther erhielt Gericke*), indem er benzolsulfosaures Blei mit Aethyljodid auf 100° erhitzte. Er krystallisirt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in feinen Nadeln, die nicht ohne Zersetzung flüchtig sind, und sich schon bei anhaltendem Kochen mit Wasser, leichter mit Alkalien zersetzen.

1910. Benzolsulfochlorid, Sulfobenzolchlorid: $\Theta_6H_5.S\Theta_2Cl$. Diese Verbindung wurde von Gerhardt und Chancel 1852 entdeckt; sie erhielten dieselbe indem sie benzolsulfosaures Natron mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorsuperchlorid behandelten. Seitdem hat Otto, zum Theil in Gemeinschaft mit Ostrop, gezeigt, dass das Benzolsulfochlorid auch bei Einwirkung von Chlor auf Benzolschwefligsäure (§. 1907) gebildet wird, dass es ferner entsteht, wenn man Phosphorsuperchlorid oder wenn man, in der Hitze und in zerstreutem Tageslicht, Chlor auf Sulfobenzid einwirken lässt (§. 1908); und endlich, dass das Product der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Benzolschwefligsäure wesentlich aus Benzolsulfochlorid besteht.

Darstellung. Gerhardt und Chancel mischen bei 150° getrocknetes benzolsulfosaures Natron mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorsuperchlorid; destilliren und reinigen durch Rectification. Die Ausbeute ist sehr gering, weil die Hauptmenge des Productes bei der Destillation und Rectification zersetzt wird. Man reibt zweckmässiger äquivalente Mengen von benzolsulfosaurem Natron und Phosphorsuperchlorid in einer Porzellanschale zusammen, erwärmt die bald flüssig werdende Masse gelinde auf dem Sandbade, um die grösste Menge des gebildeten Phosphoroxychlorids zu entfernen, und giesst dann das Product in Wasser. Dabei scheidet sich das Benzolsulfochlorid als schweres Oel aus, während die gebildeten Salze gelöst und die Chlorverbindungen des Phosphors zersetzt werden. Das so dargestellte Benzolsulfochlorid ist direct zu den meisten Zwecken verwendbar. Reines Benzolsulfochlorid erhält man, indem man das rohe Oel in Aether löst, mit Thierkohle behandelt, mit Chlorcalcium trocknet und dann den Aether verdunstet. Zur völligen Reinigung muss das Product im luftverdünnten Raume rectificirt werden (Otto).

Das Benzolsulfochlorid ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, von 1,378 sp. Gew. bei 23°. Es siedet, unter theilweiser Zersetzung, bei 254° (Gerhardt; 246°—247° Otto). Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

---

*) Ann. Chem. Pharm. C. 216.

*) Vgl. bes. Gerhardt und Chancel, Compt. rend. XXXV. 690. Ann. Chem. Pharm. LXXXVII. 299; Otto, Zeitschr. f. Chemie. 1866. 106; Otto und Ostrop, Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 154; CXLI. 96.

Das Benzolsulfochlorid verhält sich wie das Chlorid der Benzolsulfosäure, aber es zeigt eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Es wird selbst von siedendem Wasser nur ausnehmend langsam zersetzt und es bildet mit Alkohol nicht den Aether der Benzolsulfosäure. Auch wässrige Alkalien greifen es in der Kälte sehr langsam, beim Erhitzen etwas rascher an; alkoholische Lösungen der Alkalien bewirken rasche Zersetzung; es entsteht stets, neben Chlormetall, ein benzolsulfosaures Salz. Mit wässrigem Ammoniak oder mit kohlensaurem Ammoniak erzeugt das Benzolsulfochlorid leicht Benzolsulfamid (§. 1911); mit Anilin Benzolsulfanilid (§. 1912).

Wird Benzolsulfochlorid mit Zink und verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure zusammengebracht, so entsteht Benzolsulfhydrat (§. 1904). Lässt man auf eine ätherische Lösung von Benzolsulfochlorid Natriumamalgam oder Zinkäthyl einwirken, so wird Benzolschwefligsäure gebildet (§. 1907). Von Chlor wird das Benzolsulfochlorid bei directem Sonnenlicht angegriffen, es entstehen, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung von Sulfurylchlorid, Chlorderivate des Benzols. (Otto.)

Benzolsulfobromid, Sulfobenzolbromid: $C_6H_5.SO_2Br$. Diese, dem Benzolsulfochlorid entsprechende Verbindung erhielten Otto und Ostrop *) bei Einwirkung von Brom auf Benzolschwefligsäure. Sie ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether.

1911. Benzolsulfamid, Sulfobenzolamid **): $C_6H_5.SO_2.NH_2$. Das Benzolsulfamid wurde von Gerhardt und Chancel 1852 entdeckt, und wesentlich von Gerhardt und Chiozza untersucht. Es entsteht leicht bei Einwirkung von Benzolsulfochlorid (§. 1909) auf wässriges Ammoniak oder auf festes kohlensaures Ammoniak. Stenhouse zeigte vor Kurzem, dass bei trockner Destillation von benzolsulfosaurem Ammoniak eine geringe Menge von Benzolsulfamid gebildet wird. Otto und Ostrop erhielten es aus Benzolsulfobromid.

Darstellung. Man reibt überschüssiges kohlensaures Ammoniak mit Benzolsulfochlorid zusammen, und erwärmt zur Beendigung der von selbst eintretenden Reaction zuletzt gelinde. Man entzieht durch kaltes Wasser den gebildeten Salmiak und das überschüssige kohlensaure Ammoniak und krystallisirt das ungelöst bleibende Benzolsulfamid aus wenig siedendem Alkohol um.

Das Benzolsulfamid krystallisirt aus heisser alkoholischer Lösung in

*) Zeitschr. f. Chemie. 1866. 600.

**) Gerhardt und Chancel, Compt. rend. XXXV. 690. Ann. Chem. Pharm. LXXXVII. 296. — Gerhardt und Chiozza, Ann. Chem. Pharm. LXXXVII. 296. u. bes. Gerhardt, Traité de chimie organique. III. 74. — Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. CXL. 294.

perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 153° schmelzen (Stenhouse; Otto und Ostrop fanden 149°). Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; auch von wässrigem Ammoniak wird es beim Erwärmen gelöst. Bei vorsichtigem Erhitzen ist es zum Theil ohne Zersetzung sublimirbar.

Gerhardt und Chiozza *) haben das Benzolsulfamid einem ausführlichen Studium unterworfen und so nachgewiesen, dass die zwei dem Ammoniakrest zugehörigen Wasserstoffatome noch durch Metalle und durch organische Gruppen (Radicale) ersetzbar sind. Sie fanden zunächst, dass das Benzolsulfamid von Benzolsulfochlorid nicht angegriffen wird, wohl aber von andern Säurechloriden. Durch Erwärmen mit Benzoylchlorid konnten sie eines der beiden im Ammoniakrest des Benzolsulfamids enthaltenen Wasserstoffatome gegen das Radical der Benzoesäure (Benzoyl: $\Theta_7H_5\Theta$) austauschen. Bei Anwendung von Cuminylchlorid erhielten sie ein entsprechendes von dem Benzolsulfamid sich herleitendes complicirteres Amid, in welchem das Radical der Cuminsäure (Cumyl: $\Theta_{10}H_{11}\Theta$) enthalten war. Auch Succinylchlorid zeigte Einwirkung; da aber das Radical der Bernsteinsäure zweiatomig ist, so wurden jetzt beide Wasserstoffatome des im Benzolsulfamid enthaltenen Ammoniakrestes durch das zweiwerthige Radical Succinyl $(\Theta_4\overset{''}{H_4}\Theta_2)$ ersetzt.

Sie fanden dann, dass bei Einwirkung von salpetersaurem Silber auf eine alkoholische und ammoniakalische Lösung von Benzolsulfamid zunächst ein weisser, krystallinischer Niederschlag der Silberverbindung $\Theta_6H_5.S\Theta_2.NHAg$ entsteht. Wird diese mit dem Chlorid eines Säureradicals zusammengebracht, so findet doppelter Austausch statt; es entsteht Chlorsilber und ein vom Benzolsulfamid sich herleitendes, complicirteres Amid, welches an der Stelle des Silbers das betreffende Säureradical enthält. Selbst Benzolsulfochlorid wirkt auf diese Silberverbindung ein; der in diesem Chlorid und auch in der Benzolsulfosäure enthaltene Rest: $\Theta_6H_5S\Theta_2$ vertritt ein Wasserstoffatom des im Benzolsulfamids enthaltenen Ammoniakrestes.

Das erwähnte Benzoylderivat des Benzolsulfamids erzeugt, wie das Benzolsulfamid selbst, bei Einwirkung von salpetersaurem Silberoxyd eine silberhaltige Verbindung: $\Theta_6H_5.S\Theta_2.N(\Theta_7H_5\Theta)Ag$. Wird diese mit Säurechloriden zusammengebracht, so findet wieder doppelter Austausch statt und es entstehen so vom Benzolsulfamid sich herleitende complicirtere Amide, in welchen aller Wasserstoff des Ammoniaks und resp. des im Benzolsulfamid vorhandenen Ammoniakrestes durch organische Radicale ersetzt ist. Es wurde so eine Verbindung dargestellt, welche

*) Ann. Chem. Pharm. LXXXVII. 296. u. bes. Gerhardt, Traité de chimie organique III. 74.

zweimal das Radical Benzoyl enthält; dann einen Körper, in welchem neben Benzoyl noch Cumyl enthalten ist; ferner eine Substanz, die neben Benzoyl das Radical der Essigsäure (Acetyl: $\Theta_2H_3\Theta$) enthält; es wurden endlich, durch Anwendung von Succinylchlorid zwei Molecüle des benzoylhaltigen Benzolsulfamids dadurch zu einem complicirteren Diamid vereinigt, dass die beiden Silberatome der angewandten Silberverbindung durch das zweiwerthige Radical Succinyl vertreten werden.

Alle diese Substanzen bilden interessante Beispiele complicirterer Amide und sie sollen desshalb weiter unten noch etwas näher besprochen werden.

Es ist einleuchtend, dass noch ein anderer Weg zur Darstellung derartiger Verbindungen führen kann, und ebenso zur Erzeugung von Abkömmlingen des Benzolsulfamids, welche, statt der Säureradicale, Alkoholradicale oder ähnliche Gruppen enthalten. Durch Einwirkung von Aethylamin, z. B. auf Benzolsulfochlorid wird sich ein äthylhaltiges Derivat des Benzolsulfamids darstellen lassen. In dieser Weise ist in der That aus Benzolsulfochlorid und Anilin (Amidobenzol, Phenylamin) ein den Rest Θ_6H_5 enthaltender Abkömmling des Benzolsulfamids, das gleich zu beschreibende Benzolsulfanilid erhalten worden (§. 1912).

Das Verhalten des Benzolsulfamids zu Phosphorsuperchlorid ist von Fittig und von Gerhardt*) untersucht worden. Gerhardt erhielt indem er beide Körper bis 150° erhitzte, unter Entweichen von Salzsäure, ein beim Erkalten krystallisirendes Product, welches mit Wasser Benzolsulfamid regenerirt, unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure. Dieser Körper ist, wie es scheint, ein vom Benzolsulfamid sich nach folgender Gleichung herleitendes Chlorid:

$$\Theta_6H_5.S\Theta_2NH_2 + PCl_5 = \Theta_6H_5.S\Theta NHCl + HCl + P\Theta Cl_3$$

Benzolsulfamid. Benzolsulfamidchlorür.

Wird das Benzolsulfamidchlorür mit kohlensaurem Ammoniak zusammengerieben, so findet direct Einwirkung statt; es entsteht ein dem Chlorür entsprechendes Amid, welches mit Ammoniak eine salzartige Verbindung bildet, die in Wasser löslich ist und sich beim Verdunsten in Form glänzender Blättchen ausscheidet. Aus der concentrirten ammoniakalischen Lösung fällt Salzsäure das Amid selbst, als weisses krystallinisches Pulver. Es löst sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen. Mit Alkalien bildet es in Wasser leicht lösliche, mit Baryt und Silberoxyd in Wasser schwer lösliche Verbindungen. Gerhardt's Analyse dieses Amids entspricht der Formel: $\Theta_6H_8S\Theta N_2$; seine Bildung bestätigt also die oben für das Benzolsulfamidchlorür mitgetheilte Formel; sie erfolgt nach der Gleichung:

$$\Theta_6H_5.S\Theta NHCl + NH_3 = \Theta_6H_5.S\Theta NHNH_2 + HCl$$

Die eben beschriebenen Substanzen stehen in Bezug auf Bildung und Zu-

*) Fittig, Ann. Chem. Pharm. CVI. 277; Gerhardt, ibid. CVIII, 220.

sammensetzung ziemlich isolirt da. Sie sind zwar mit den jetzt herschenden Ansichten nicht direct im Widerspruch, aber sie sind dennoch schwer zu deuten und sie verdienen desshalb ausführlichere Untersuchung.

1912. Benzolsulfanilid, Sulfobenzolanilid: $\Theta_6H_5.S\Theta_2.N(\Theta_6H_5)H$ *). Es entsteht leicht bei Einwirkung von Benzolsulfochlorid (§. 1909) auf Anilin. Es bildet grosse, wohlausgebildete Prismen, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether lösen. Es schmilzt bei 110°; in Wasser schon unter 100°. Es ist isomer mit Monamido-sulfobenzid (§. 1926).

Vom Benzolsulfamid sich herleitende complirtere Amide. Es wurde oben erwähnt (vgl. §. 1911), dass aus dem Benzolsulfamid und aus der von ihm sich ableitenden Silberverbindung complicirtere Amide erhalten werden können, welche neben einem Rest der Benzolsulfosäure noch andere Säurereste enthalten. Gerhardt und Chiozza haben diese Verbindungen dargestellt, um den Beweis zu liefern, dass die drei Wasserstoffatome des Ammoniaks eins nach dem andern durch Säureradicale vertreten werden können, geradeso wie sie successive durch Alkoholradicale vertretbar sind.

Wenn man das Benzolsulfamid durch die Formel ausdrücken will, die oben gebraucht wurde, so könnte man, für die von ihm sich herleitenden complicirteren Amide, die in der folgenden Tabelle in der ersten Verticalreihe stehenden Formeln benutzen. Giebt man diesen Formeln die von der Typentheorie gewöhnlich gebrauchte Form, wie dies in der zweiten Reihe geschehen ist, so sieht man deutlicher, wie die Wasserstoffatome des Ammoniaks nach und nach durch Elemente oder Gruppen ersetzt werden. Bei Bildung rationeller Namen dieser complicirteren Amide könnte die Gruppe $\Theta_6H_5.S\Theta_2$ als Benzolsulfuryl bezeichnet werden.

$\Theta_6H_5.S\Theta_2.NH_2 = \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5.S\Theta_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Benzolsulfurylamid. (Benzolsulfamid).

$\Theta_6H_5.S\Theta_2.N\left\{\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\H\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5.S\Theta_2\\\Theta_7H_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}N$ Benzolsulfuryl-benzoylamid.

$\Theta_6H_5.S\Theta_2.N.\Theta_4\overset{''}{H}_4\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5.S\Theta_2\\\overset{''}{\Theta_4H_4\Theta_2}\end{matrix}\right\}N$ Benzolsulfuryl-succinylamid.

$\Theta_6H_5.S\Theta_2.N\left\{\begin{matrix}Ag\\H\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5.S\Theta_2\\Ag\\H\end{matrix}\right\}N$ Benzolsulfuryl-argentamid.

$\Theta_6H_5.S\Theta_2.N\left\{\begin{matrix}\Theta_6H_5.S\Theta_2\\H\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5.S\Theta_2\\\Theta_6H_5.S\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}N$ Di-benzolsulfuryl-amid.

$\Theta_6H_5.S\Theta_2.N\left\{\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\Ag\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5.S\Theta_2\\\Theta_7H_5\Theta\\Ag\end{matrix}\right\}N$ Benzolsulfuryl-benzoyl-argentamid.

---

*) Biffi, ibid. XCI. 107; Gericke, ibid. C. 217.

$$\Theta_6H_5.S\Theta_2.N\begin{cases}\Theta_7H_5\Theta\\ \Theta_7H_5\Theta\end{cases} = \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5.S\Theta_2\\ \Theta_7H_5\Theta\\ \Theta_7H_5\Theta\end{matrix}\right\}N \quad \text{Benzolsulfuryl-dibenzoylamid.}$$

$$\Theta_6H_5.S\Theta_2.N\begin{cases}\Theta_7H_5\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\end{cases} = \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5.S\Theta_2\\ \Theta_7H_5\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}N \quad \text{Benzolsulfuryl-benzoyl-acetyl-amid.}$$

$$\begin{matrix}\Theta_6H_5.S\Theta_2.N\\ \Theta_6H_5.S\Theta_2.N\end{matrix}\begin{cases}\Theta_7H_5\Theta\\ \overset{''}{\Theta_4H_4\Theta_2}\\ \Theta_7H_5\Theta\end{cases} = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5.S\Theta_2\\ \Theta_7H_5\Theta\end{matrix}\right\}N\\ \overset{''}{\Theta_4H_4\Theta_2}\\ \left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\ \Theta_6H_5.S\Theta_2\end{matrix}\right\}N\end{matrix} \quad \text{Dibenzolsulfuryl-dibenzoyl-succinyl-diamid.}$$

In Betreff der Bildung, der Darstellung und der Eigenschaften dieser Substanzen ist nichts Weiteres zuzufügen. Die erwähnten Amide sind sämmtlich krystallisirbar. Sie sind unlöslich oder schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

1913. Benzoldisulfosäure, Disulfobenzolsäure: $\Theta_6H_4\begin{cases}S\Theta_3H\\ S\Theta_3H\end{cases}$. Die Benzoldisulfosäure wurde von Hofmann und Buckton*) entdeckt. Sie entsteht bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Benzolsulfosäure (§. 1910); sie bildet sich ferner wenn Benzonitril oder Sulfobenzoesäure mit rauchender Schwefelsäure behandelt werden (vgl. §. 1898. 11).

Zur Darstellung der Benzoldisulfosäure erhitzt man Benzolsulfosäure auf dem Sandbad, bis eintretende Bräunung und Entwicklung weisser Dämpfe eine beginnende Zersetzung andeuten. Man ist so sicher den grössten Theil des Wassers entfernt zu haben. Man fügt dann ein gleiches Volum rauchender Schwefelsäure zu und erhält die Mischung während zwei Stunden bei der Siedetemperatur. Die Flüssigkeit wird dann beiläufig bis zum ursprünglichen Volum der Benzolsulfosäure eingedampft und mit Wasser verdünnt. Die dunkelbraune Flüssigkeit kann durch Thierkohle nicht entfärbt werden; aber sie wird leicht farblos, wenn man zuerst mit Bleioxyd und das Filtrat dann mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Die freie Benzoldisulfosäure ist nicht näher untersucht, auch von den Salzen ist nur das Barytsalz beschrieben. Es ist in Wasser sehr löslich und bleibt beim Abdampfen als scheinbar amorphe, aus mikroskopischen Krystallen bestehende Masse; von Alkohol wird es aus der wässrigen Lösung gefällt. Seine Zusammensetzung entspricht bei 195⁰ der Formel: $\Theta_6H_4\begin{cases}S\Theta_3\\ S\Theta_3\end{cases}\overset{''}{Ba}$.

Als ein Amidoderivat der Benzoldisulfosäure ist die §. 1923 zu beschreibende Amidobenzoldisulfosäure (s. g. Disulfanilsäure) anzusehen.

Substitutionsproducte der Sulfoderivate.

1914. Substitutionsproducte der in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Sulfoderivate des Benzols sind bis jetzt nur verhältnissmässig

*) Ann. Chem. Pharm. C. 157 u. 161.

wenige bekannt. Man hat wesentlich für diejenigen Sulfoderivate, welche einen Rest der Schwefelsäure (SO_3H oder SO_2) enthalten, Substitutionsproducte dargestellt. Aber man hat ausserdem eine substituirte Sulfosäure, die Monochlorbenzolsulfosäure in Substitutionsderivate des Benzolsulfhydrats, des Benzolbisulfids und der Benzolschwefligsäure umwandeln können. Aus der geringen Zahl der dermalen bekannten Thatsachen ergiebt sich also mit voller Sicherheit, dass der vom Benzol noch vorhandene Wasserstoff der Sulfoderivate aller der Umwandlungen fähig ist, welche der Wasserstoff des Benzols selbst zu erfahren vermag.

Zur Bildung solcher substituirten Sulfoderivate bieten sich wesentlich zwei Wege. Man kann zunächst ein Substitutionsproduct des Benzols in ein entsprechendes Sulfoderivat umwandeln. Man kann andererseits aus einem fertig gebildeten Sulfoderivat, durch Substitution ein Substitutionsproduct darstellen.

Der erstere Weg ist bis jetzt nur für Monochlor-, Monobrom- und Monojod-benzol und ferner für Mononitrobenzol und Monamidobenzol (Anilin) in Anwendung gekommen. Man hat aus allen diesen Körpern die entsprechenden Monosulfosäuren, aus dem Monochlorbenzol ausserdem das gechlorte Sulfobenzid, aus dem Amidobenzol die Disulfosäure dargestellt.

Die zweite Methode ist ebenfalls nur selten angewandt worden. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Benzolsulfosäure hat Laurent eine Nitro-benzolsulfosäure erhalten; Gericke hat aus Sulfobenzid chlorhaltige und nitrohaltige Substitutionsproducte dargestellt. Hierher gehört auch die Umwandlung der Amidobenzolsulfosäure in Amido-bibrombenzolsulfosäure durch Einführung von Brom.

Ein dritter Weg, der zur Bildung mancher substituirter Sulfoderivate führen kann, ist die Umwandlung eines substituirten Sulfoderivats in ein anderes. Man kann einerseits Umwandlungen hervorbringen, bei welchen die Art der Substituirung dieselbe bleibt. Man hat so aus Monochlorbenzolsulfosäure zunächst das Monochlorbenzolsulfochlorid dargestellt, und dieses dann in Monochlorbenzolsulfhydrat, Monochlorbenzolbisulfid und Monochlorbenzolschwefligsäure umgewandelt. Man kann, andererseits, die substituirende Gruppe in eine andere überführen. Aus nitrirten Sulfoderivaten können durch Reduction amidirte Sulfoderivate erhalten werden, wie dies in der That für die Nitrobenzolsulfosäure und für die nitrirten Sulfobenzide geschehen ist. Die amidirten Sulfoderivate lassen sich dann in entsprechende Diazoverbindungen umwandeln, die ihrerseits, bei geeigneter Zersetzung, andere substituirte Sulfoderivate oder auch die normalen Sulfoderivate erzeugen können. Diazoderivate sind bis jetzt nur aus einer der zwei isomeren Amidobenzolsulfosäuren erhalten worden.

Wenn man das Phenol und verwandte Körper als den Substitutionsproducten analoge Hydroxylderivate des Benzols ansieht, so gehö-

ren auch die von ihnen sich herleitenden Sulfoderivate in die hier zu beschreibende Körpergruppe. Derartige Verbindungen sind §. 1936 ff. beschrieben.

Dass für alle substituirten Sulfoderivate des Benzols verschiedene isomere Modificationen denkbar sind, bedarf keiner besonderen Erwähnung. Man kennt bis jetzt mit Sicherheit nur für die Amidobenzolsulfosäure zwei isomere Modificationen.

1914. Substitutionsderivate des Benzolsulfhydrats, des Benzolbisulfids und der Benzolschwefligsäure. Man kennt, wie schon erwähnt, nur die einfach gechlorten Abkömmlinge dieser Körper. Sie sind in neuester Zeit von Otto und Brunner *) aus Chlorbenzolsulfosäure erhalten worden.

Monochlorbenzolsulfhydrat: $C_6H_4Cl.SH$. Es entsteht bei Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf Monochlorbenzolsulfochlorid (§. 1915). Es bildet grosse, perlmutterglänzende Blätter, die sich fettig anfühlen. Es schmilzt bei 53° — 54°, kann ohne Zersetzung destillirt werden und verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Die Bleiverbindung wird als citrongelber, krystallinischer Niederschlag gefällt; Quecksilberchlorid erzeugt einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

Monochlorbenzolbisulfid: $(C_6H_4Cl)_2.S_2$, entsteht aus der vorigen Verbindung durch Oxydation mit Salpetersäure. Es bildet kleine, sechsseitige Blättchen, die sich nicht in Wasser, leicht in heissem Weingeist, in Aether und in Benzol lösen. Es kann ohne Zersetzung destillirt werden, und wird von Zink und Schwefelsäure leicht in Monochlorbenzolsulfhydrat umgewandelt (Otto und Brunner).

Monochlorbenzolschwefligsäure: $C_6H_4Cl.SO_2H$. Diese Verbindung wurde von Otto und Brunner durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Monochlorbenzolsulfochlorid in Benzol dargestellt. Die Säure bildet weisse Nadeln, oder wasserhelle, oft mehrere Zoll lange, dünne, rhombische, vierseitige Säulen. Sie löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Sie schmilzt bei 88°—90°. Von Zink und Schwefelsäure wird sie zu Monochlorbenzolsulfhydrat reducirt; Chlor erzeugt schon bei Einwirkung auf die wässrige Lösung Monochlorbenzolsulfochlorid. Sie ist weit weniger leicht oxydirbar als die normale Benzolschwefligsäure; Chromsäure bringt indess augenblicklich Oxydation hervor, es entsteht Monochlorbenzolsulfosäure.

Salze. Das Natronsalz: $C_6H_4Cl.SO_2Na + 2H_2O$ ist in Wasser leicht löslich; es krystallisirt aus Alkohol in grossen, rhombischen Tafeln. Das Kalksalz krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln, ohne Krystallwasser.

*) Zeitschr. f. Chem. 1867. 144.

Auch das Bleisalz bildet wasserfreie Nädelchen, die selbst in heissem Wasser wenig löslich sind.

Der Aethyläther entsteht durch Kochen der Säure mit salzsäurehaltigem Alkohol; er bildet kleine, farblose Nadeln, die in Wasser nicht, in Alkohol und Aether löslich sind, und bei 123° schmelzen.

Substitutionsproducte der Benzolmonosulfosäure. Die Monochlorbenzolsulfosäure ist schon vor längerer Zeit von Hutchings dargestellt worden; Otto und Brunner haben sie in neuester Zeit ausführlich untersucht. Für die Monobrom- und die Monojodbenzolsulfosäure ist kaum die Existenz nachgewiesen. Eine Bibrombenzolsulfosäure ist von Schmitt durch Zersetzung der Diazobibrombenzolsulfosäure dargestellt worden. 1915.

Monochlorbenzolsulfosäure*): $\Theta_6H_4Cl.S\Theta_3H$. Man erhält diese Säure leicht durch Auflösen von Monochlorbenzol in rauchender Schwefelsäure. Die reine Säure bildet lange, asbestähnliche Nadeln, die an der Luft zerfliessen, und sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und in Benzol nicht lösen. Sie zeigt in ihrem ganzen Verhalten mit der normalen Benzolsulfosäure die grösste Aehnlichkeit.

Salze. Das Natronsalz: $\Theta_6H_4Cl.S\Theta_2Na + H_2\Theta$ bildet kleine Blättchen, die sich in Wasser leicht, in kaltem absolutem Alkohol kaum lösen. Das Kalisalz krystallislrt aus Alkohol ohne Krystallwasser. Das Kalksalz bildet kleine, weisse Nadeln oder Blättchen; das Barytsalz und das Bleisalz krystallisiren in Blättchen, das Kupfersalz in blaugrünen Nadeln.

Der Aethyläther der Monochlorbenzolsulfosäure wurde durch Einwirkung von Monochlorbenzolsulfosäure auf Alkohol dargestellt; er ist eine farblose, nicht destillirbare Flüssigkeit.

Monochlorbenzolsulfochlorid: $\Theta_6H_4Cl.S\Theta_2Cl$, entsteht leicht bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf das Natronsalz der Monochlorbenzolsulfosäure. Es bildet prachtvolle, vierseitige Tafeln oder Säulen, die bei 50°—51° schmelzen. Es kann aus Aether oder Benzol umkrystallisirt werden. Von Wasser wird es nicht gelöst, in Alkohol löst es sich unter Bildung von Monochlorbenzolsulfosäure-äthyläther. Durch Kochen mit Kali wird es leicht zersetzt, mit weingeistigem Ammoniak liefert es das entsprechende Amid. Dass bei Einwirkung von Natriumamalgam Monochlorbenzolschwefligsäure, bei Behandlung mit Zink und Schwefelsäure Monochlorbenzolsulfhydrat gebildet werden, wurde gelegentlich dieser Körper schon angegeben (Otto und Brunner).

Monochlorbenzolsulfamid: $\Theta_6H_4Cl.S\Theta_2.NH_2$; es entsteht bei

*) Hutchings, Jahresb. 1857. 450; Otto und Brunner, Zeitschr. f. Chem. 1867. 144.

Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf das eben beschriebene Chlorid. Es bildet kleine, weisse Nadeln, oder dünne vierseitige Säulen. In kaltem Wasser ist es unlöslich, von siedendem Wasser wird es etwas, von Aether und Alkohol leicht gelöst (Otto und Brunner).

Die Monobrombenzolsulfosäure: $\Theta_6H_4Br.S\Theta_3H$ erhielt Couper *) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Monobrombenzol. Sie bildet sehr zerfliessliche Krystalle, und ein in Wasser schwer lösliches Ammoniaksalz.

Monojodbenzolsulfosäure: $\Theta_6H_4J.S\Theta_3H$ kann, wie Kekulé fand, aus Monojodbenzol erhalten werden.

Eine Bibrombenzolsulfosäure (Dibromphenylschwefelsäure): $\Theta_6H_3Br_2.S\Theta_3H$ wurde von Schmitt **) durch Zersetzung der Diazo-bibrombenzolsulfosäure (§. 1921) erhalten. Sie bildet schöne Nadeln, die bei etwa 85⁰ schmelzen, ohne ihr Krystallwasser zu verlieren, und sich bei höherer Temperatur zersetzen: $\Theta_6H_3Br_2.S\Theta_3H + H_2\Theta$. Ihre Salze sind krystallisirbar; das Kalisalz ist auch in kaltem Wasser leicht löslich; das Baryt-, das Blei- und das Silbersalz werden von kaltem Wasser nur wenig gelöst.

Zur Darstellung der Bibromhenzolsulfosäure erhitzte Schmitt Diazobibrombenzolsulfosäure mit absolutem Alkohol bei etwas erhöhtem Druck (etwa 350 M. m. Quecksilber), und dadurch bei einer Temperatur, die etwas höher war, als der Siedepunkt des Alkohols. Es entweicht Stickstoff nnd Aldehyd, und es bleibt eine braune Flüssigkeit, die nach dem Eindampfen krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wurde die Säure in das Bleisalz umgewandelt und dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Das auch in kaltem Wasser leicht lösliche Kalisalz bildet kleine Nadeln. Die Salze von Baryt, Blei und Silber sind, wie erwähnt, in kaltem Wasser wenig löslich und können daher direct durch Fällung der Säure erhalten werden. Sie scheiden sich beim Erkalten der heissen Lösungen in langen Nadeln aus. Das Barytsalz verliert bei 110⁰ sein Krystallwasser; es ist: $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_3Br_2.S\Theta_3\\ \Theta_6H_3Br_2.S\Theta_3\end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime}{Ba}$.

1916. Nitroderivate der Benzolsulfosäure sind durch drei verschiedene Reactionen erhalten worden; die Producte sind indess nur sehr wenig untersucht. Laurent ***) erhitzte Benzolsulfosäure mit Salpetersäure; er erhielt so eine Nitrobenzolsulfosäure (Nitrosulfobenzidsäure), deren Ammoniaksalz der Formel: $\Theta_6H_4(N\Theta_2).S\Theta_3HNH_3$ entsprach. Wird dieses Ammoniaksalz mit Schwefelwasserstoff behandelt, so tritt Reduction ein; man erhält das Ammoniaksalz der Sulfanilsäure, d. h. der als Sulfanilsäure bezeichneten Modification der Amido-

*) Ann. Chem. Pharm. CVI. 226.
**) ibid. CXX. 158.
***) Jahresber. 1850. 418.

benzolsulfosäure. Ob die so erzeugte amidirte Sulfosäure wirklich mit der aus Amidobenzol (Anilin) entstehenden Säure identisch, oder vielleicht nur isomer ist, wurde nicht speciell nachgewiesen; es kann also dermalen nicht entschieden werden, ob Laurent's Nitrobenzolsulfosäure identisch oder nur isomer ist mit der Säure von gleicher Zusammensetzung, welche bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitrobenzol gebildet wird.

Aus Nitrobenzol hat Schmitt *) eine Nitrobenzolsulfosäure dargestellt. Er erhielt sie, indem er Nitrobenzol (1 Th.) mit stark rauchender Schwefelsäure (5—6 Th.) zusammenbrachte und das Gemisch, unter öfterem Umschütteln, an einem mässig warmen Ort (bei zu starker Erhitzung wird das Nitrobenzol zerstört) mehrere Tage stehen liess. Aus dem mit Wasser verdünntem Product wurde eine wässrige Lösung des Bleisalzes und dann eine wässrige Lösung der Säure erhalten. Schmitt hat die so entstehende Nitrobenzolsulfosäure nicht näher untersucht; er giebt nur an, dass das Barytsalz in warzenförmigen Krystallen erhalten werde. Durch Reduction dieses Barytsalzes mit Schwefelwasserstoff erhielt er eine Amidobenzolsulfosäure, die er als bestimmt verschieden von der aus Anilin entstehenden Amidobenzolsulfosäure (s. g. Sulfanilsäure) erkannte.

Nitrobenzolsulfosäure wurde endlich von Otto und Ostrop **) durch Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf Benzolschwefligsäure (§. 1907) erhalten; sie ist das Hauptproduct dieser Reaction. Das aus ihr dargestellte Barytsalz hat bei 120⁰ die Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_4(N\Theta_2).S\Theta_3\\\Theta_6H_4(N\Theta_2).S\Theta_3\end{matrix}\right\}\overset{''}{Ba};$$

es bildet weisse, zu Warzen vereinigte Nadeln, und ist in heissem Alkohol und in Wasser leicht löslich.

1917. Amidoderivate der Benzolsulfosäure. Für die Monamidobenzolsulfosäure ist mit Sicherheit die Existenz zweier isomerer Modificationen nachgewiesen, deren Verschiedenheit offenbar durch verschiedene Stellung der den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Gruppen veranlasst ist.

Die eine Modification entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anilin (Amidobenzol) und auf Anilide; sie soll hier kurzweg als Amidobenzolsulfosäure bezeichnet werden. Die andere Modification wird durch Reduction der aus Nitrobenzol entstehenden Nitrobenzolsulfosäure erhalten; sie ist hier als Para-amidobenzolsulfosäure bezeichnet.

*) Ann. Chem. Pharm. CXX. 163.
**) Zeitschr. f. Chemie. 1866. 600.

Aus der Amidobenzolsulfosäure hat Schmitt durch Einführen von Brom eine Amido-bibrombenzolsulfosäure dargestellt; er hat ausserdem die Amidobenzolsulfosäure selbst und ebenso ihr Bromsubstitutionsproduct in Diazoverbindungen umgewandelt (vgl. §. 1921).

1918. Amidobenzolsulfosäure, s. g. Sulfanilsäure, Sulfanilidsäure*): $\Theta_6H_4(NH_2).S\Theta_3H$. Diese Modification der amidirten Benzolsulfosäure wurde 1845 von Gerhardt entdeckt; er erhielt sie, indem er das beim Erhitzen von Anilin mit Oxalsäure entstehende Product, ein Gemenge von Formanilid und Oxanilid (vgl. §. 1677), mit Schwefelsäure behandelte. Man fand dann, dass alle Anilide bei Einwirkung von Schwefelsäure die s. g. Sulfanilsäure erzeugen. Hofmann und Buckton zeigten endlich, dass sie auch aus dem Anilin selbst bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure gebildet wird.

Darstellung. Man lässt in Anilin (1 Th.) tropfenweise rauchende Schwefelsäure (2 Th.) einfliessen, erwärmt die Mischung vorsichtig, bis schweflige Säure aufzutreten beginnt, und giesst in Wasser. Die Sulfanilsäure scheidet sich als schwarze, verwirrte Krystallmasse aus; sie wird durch vier- bis fünfmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, gereinigt.

Die Amidobenzolsulfosäure bildet schöne, rhombische Tafeln, die leicht von beträchtlicher Grösse erhalten werden können; sie ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser. Von Alkohol und Aether wird sie selbst in der Wärme so gut wie nicht gelöst.

Die krystallisirte Säure enthält 1 Molecül Krystallwasser, welches sie theilweise schon an trockner Luft, vollständig bei 110° verliert. Sie kann bis 220° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen; bei stärkerer Hitze tritt Zersetzung ein, es entweicht schweflige Säure, es destillirt schwefligsaures Anilin und es bleibt eine schwer verbrennliche Kohle.

Die Amidobenzolsulfosäure ist sehr beständig; von starker Kali- oder Natronlauge wird sie selbst beim Kochen nicht verändert; erhitzt man dagegen mit den festen Hydraten der Alkalien oder alkalischen Erden, so tritt Zersetzung ein, es destillirt Anilin, während schwefelsaure Salze erzeugt werden. Die Säure löst sich in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure leichter als in Wasser; aus den warmen Lösungen fällt sie beim Erkalten unverändert in Form weisser Nadeln wieder aus. Wird sie mit rauchender Schwefelsäure erwärmt, so entsteht Amidobenzoldisulfosäure (§. 1923). Concentrirte Salpetersäure ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Erhitzen findet Reaction statt, die Producte sind noch nicht untersucht.

---

*) Gerhardt, Journ. pharm. [3] X. 5; Journ. f. pract. Chemie XXXVIII. 348; Buckton u. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. C. 163; Schmitt, ibid. CXX. 132.

Chlor und Jod wirken auf eine wässrige Lösung von Amidobenzolsulfosäure nicht ein; Brom dagegen wirkt selbst bei sehr verdünnter Lösung. Wird viel Brom angewandt, so entsteht wesentlich Tribromanilin (§. 1692)

$$\Theta_6H_4.NH_2.S\Theta_3H + 3Br_2 + H_2\Theta = \Theta_6H_2Br_3.NH_2 + 3HBr + S\Theta_3,H_2\Theta$$

Amidobenzolsulfosäure. Tribromanilin.

Wendet man weniger Brom an, so entsteht zwar auch Tribromanilin, aber zu gleicher Zeit ein Bromsubstitutionsproduct, die Amidobibrombenzolsulfosäure (§. 1920):

$$\Theta_6H_4.NH_2.S\Theta_3H + 2Br_2 = \Theta_6H_2Br_2.NH_2.S\Theta_3H + 2HBr.$$

Amidobenzolsulfosäure. Amidobibrombenzolsulfosäure.

Eine interessante Umwandlung erleidet die Amidobenzolsulfosäure bei Einwirkung von salpetriger Säure. Wird zu in Alkohol suspendirter Amidobenzolsulfosäure salpetrige Säure geleitet, so entsteht Diazobenzolsulfosäure (§. 1921); bei Anwendung einer wässrigen Lösung wird oft durch Zersetzung dieser direct Oxybenzolsulfosäure (§. 1938) erhalten. (Schmitt).

Die Amidobenzolsulfosäure ist eine starke Säure; sie bildet wohlcharakterisirte, krystallisirbare und meist in Wasser lösliche Salze.

Das Ammoniaksalz $\Theta_6H_4.NH_2.S\Theta_3H.H_3N$ bleibt beim freiwilligen Verdunsten als dünne, vierseitige, sehr glänzende Tafeln. Das Natronsalz $\Theta_6H_4.NH_2,S\Theta_3Na + H_2\Theta$ krystallisirt aus Wasser in grossen, achteckigen Tafeln, aus heisser alkoholischer Lösung in Nadeln oder Prismen. Das Barytsalz bildet vierseitige Prismen, das Kupfersalz: $[\Theta_6H_4.NH_2.S\Theta_3]_2\overset{''}{Cu} + 2H_2\Theta$ tief dunkelgrüne Prismen, die durch Verlust des Krystallwassers gelb werden. Das Silbersalz: $\Theta_6H_4.NH_2.S\Theta_3Ag$ ist ebenfalls in Wasser löslich, es bildet glänzende Blättchen.

Para-amidobenzolsulfosäure, (Amidophenylschwefelsäure): $\Theta_6H_4.NH_2.S\Theta_3H$. Schmitt*) erhielt diese mit der als Sulfanilidsäure bezeichneten Modification der Amidobenzolsulfosäure isomere Substanz durch Reduction der aus Nitrobenzol dargestellten Nitrobenzolsulfosäure (§. 1916). **1919.**

Man löst nitrobenzolsulfosauren Baryt in viel Wasser, setzt einen grossen Ueberschuss von Barythydrat zu und leitet Schwefelwasserstoff ein, bis der intensiv bittre Geschmack der Nitrosäure verschwunden ist. Man erhitzt zum Kochen, entfernt Schwefel und unterschwefligsauren Baryt durch Filtration, fällt aus dem Filtrat den Baryt genau mit Schwefelsäure aus und dampft die Lösung zur Krystallisation ein. Um einer vollständigen Ueberführung der Nitrosäure in Ami-

*) Ann. Chem. Pharm. CXX. 163.

dosäure sicher zu sein, behandelt man zweckmässig das erste Filtrat nochmals mit Schwefelwasserstoff, etc.

Die Para-amidobenzolsulfosäure bildet lange, spiessige Krystalle, oder, aus sehr concentrirter Lösung, kleine Nadeln. Die krystallisirte Säure enthält $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser: $\Theta_6H_4.NH_2.S\Theta_3H + 1^1/_2H_2\Theta$; sie verwittert bei gewöhnlicher Temperatur und wird bei 100° wasserfrei. Sie ist in siedendem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, leichter indess als die mit ihr isomere Amidobenzolsulfosäure (bei 15° in 68 Th. statt in 112 Th.) Von Alkohol und von Aether wird sie kaum gelöst. Auch gegen Brom verhält sie sich anders wie die Amidobenzolsulfosäure; man erhält zwar aus sehr concentrirter Lösung bei Zusatz von Brom auch eine Trübung (Tribromanilin), aus der von diesem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit aber durch Chlorbaryum keine Fällung (gebromte Amidosäure).

1920. Amido-bibrombenzolsulfosäure (Dibromsulfanilidsäure): $\Theta_6H_2Br_2.NH_2.S\Theta_3H$. Diese Säure wurde von Schmitt*) durch Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung der als Sulfanilidsäure bezeichneten Modification der Amidobenzolsulfosäure erhalten.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung von Amidobenzolsulfosäure Brom, so entsteht, selbst wenn nur 2 Mol. Brom angewandt werden, doch stets mehr oder weniger Tribromanilin. In der vom Tribromanilin abfiltrirten Flüssigkeit erzeugt Chlorbaryum einen Niederschlag, der, neben schwefelsaurem Baryt, wesentlich aus Amido-bibrom-benzolsulfosaurem Baryt besteht. Wendet man statt der Amidobenzolsulfosäure die wässrige Lösung ihres Barytsalzes an, so scheidet sich auf Zusatz von Brom direct amido-bibrombenzolsulfosaurer Baryt aus und es wird weniger Tribromanilin gebildet. Der amidobibrombenzolsulfosaure Baryt kann leicht durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt werden; durch Zersetzung des Barytsalzes mit Schwefelsäure erhält man die freie Säure.

Die Amidobibrombenzolsulfosäure krystallisirt aus wässriger Lösung in grossen, farblosen, säulenförmigen Krystallen: $\Theta_6H_2Br_2(NH_2).S\Theta_3H + 1^1/_2H_2\Theta$, die ihr Krystallwasser an trockner Luft langsam, bei 110° rasch verlieren. Sie ist selbst in kaltem Wasser leicht löslich, von kaltem Alkohol wird sie schwer, von warmem leicht gelöst. Aus concentrirter wässriger Lösung wird sie durch Zusatz von etwas Schwefelsäure in weissen Nadeln gefällt.

Die Säure wird bei etwa 180° zersetzt; es entweicht schweflige Säure, und es sublimirt Tribromanilin. Auch beim Erhitzen mit Kali- oder mit Kalk-hydrat entsteht nicht Dibrom- sondern Tribrom-anilin. Salpetrige Säure wirkt auf die gebromte Amidobenzolsulfosäure genau wie auf die Amidobenzolsulfosäure selbst; in Alkohol entsteht Diazo-dibrom-

*) Ann. Chem. Pharm. CXX. 137 u. bes. 138.

benzolsulfosäure (§. 1921); bei Anwendung einer wässrigen Lösung wird diese leicht, unter Entwicklung von Stickstoff, zersetzt, und man erhält Oxy-bibrombenzolsulfosäure (§. 1940).

Die Salze der Amidobibrombenzolsulfosäure sind alle krystallisirbar und wenigstens in siedendem Wasser löslich. Das Baryt-, das Blei- und das Silbersalz können durch Fällung dargestellt werden.

Das Kalisalz und das Natronsalz sind in Wasser sehr löslich, sie werden aus der concentrirten wässrigen Lösung durch Zusatz von Alkohol in Form weisser Nadeln gefällt. Auch das Kalksalz und das Zinksalz lösen sich leicht in Wasser, sie krystallisiren aus concentrirten Lösungen in Nadeln. Das Barytsalz, dessen Darstellung oben beschrieben wurde, ist in kaltem Wasser und in Alkohol schwer löslich, aus heisser wässriger Lösung krystallisirt es in prachtvollen, oft zolllangen Nadeln: $[\Theta_6H_2Br_2(NH_2).S\Theta_3]_2\overset{''}{Ba} + 2H_2\Theta$. Es wird bei 110° wasserfrei. Das Bleisalz $[\Theta_6H_2Br_2(NH_2).S\Theta_3]_2\overset{''}{Pb} + 2H_2\Theta$ wird durch Fällung als krystallinischer Niederschlag erhalten, es kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden und wird bei 110° wasserfrei. Das Silbersalz ist ebenfalls wenig löslich und durch Fällung darstellbar, aus heisser Lösung gewinnt man schöne, nadelförmige Krystalle, die kein Wasser enthalten: $\Theta_6H_2Br_2(NH_2).S\Theta_3Ag$.

1921. Diazoderivate der Benzolsulfosäure. Es wurde bereits oben erwähnt, dass die eine Modification der amidirten Benzolsulfosäure, die Amidobenzolsulfosäure (§. 1918), bei Einwirkung von salpetriger Säure ein Diazoderivat zu erzeugen im Stande ist. Das Entstehen dieser Diazoverbindung ist desshalb von besonderem Interesse, weil es deutlich zeigt, dass bei Bildung der Amidobenzolsulfosäure (s. g. Sulfanilidsäure) der Schwefelsäurerest nicht in den Ammoniakrest eintritt, dass er vielmehr, unabhängig von diesem Ammoniakrest, ein anderes an Kohlenstoff gebundenes Wasserstoffatom ersetzt. Aus Allem, was über Diazoverbindungen bekannt ist, kann nämlich mit Sicherheit der Schluss gezogen werden, dass zur Erzeugung dieser merkwürdigen Körper nothwendig die Gruppe NH_2, dass also zwei an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome vorhanden sein müssen.

Bemerkenswerth ist ferner, dass sich die Amidobenzolsulfosäure in Bezug auf Bildung der ihr entsprechenden Diazoverbindung nicht dem Amidobenzol (Anilin) und der später zu beschreibenden Amidobenzolcarbonsäure (Amidobenzoësäure) sondern vielmehr den amidirten Phenolen analog verhält. Man erhält aus ihr ein frei existirendes Diazoderivat, welches mit Säuren keine Verbindungen eingeht; man erhält keine Diazo-amidoverbindung. Der Schwefelsäurerest $S\Theta_3H$ scheint sich also in Bezug auf Bildung von Diazoderivaten analog zu verhalten wie der im Phenol enthaltene Wasserrest ΘH.

Ob daraus, dass die als Amidobenzolsulfosäure bezeichnete Modification der amidirten Benzolsulfosäure ein frei existirendes Diazoderivat bildet, der Schluss gezogen werden kann, dass gerade in dieser Modification die beiden Seitenketten

benachbart gestellt sind, müssen weitere Versuche und namentlich das Studium der mit ihr isomeren amidirten Benzolsulfosäuren zeigen.

Die gebromte Amidobenzolsulfosäure (§. 1920) verhält sich gegen salpetrige Säure genau wie die normale Säure; sie erzeugt Diazobibrombenzolsulfosäure.

Da diese Diazoderivate der Benzolsulfosäure sich in Bezug auf Bildung, auf Eigenschaften und auf Zersetzungen den früher beschriebenen Diazoverbindungen und namentlich den Diazoderivaten des Phenols (§. 1815) völlig analog verhalten, so können weitere allgemeine Bemerkungen umgangen werden.

Diazobenzolsulfosäure*) (Diazophenylschwefelsäure): $\mathrm{C_6H_4N_2SO_3}$ $= \mathrm{C_6H_4} \left\{ \begin{matrix} \mathrm{N} \\ \mathrm{SO_3} \end{matrix} \right\} \mathrm{N}$. Wenn Amidobenzolsulfosäure in Alkohol suspendirt und, unter öfterem Umschütteln, ein rascher Strom von salpetriger Säure eingeleitet wird, so entsteht ein aus feinen Nadeln bestehender Krystallbrei. Durch Waschen mit Alkohol erhält man die Diazoverbindung leicht rein. Auch aus einer wässrigen Lösung von Amidobenzolsulfosäure kann durch Einleiten von salpetriger Säure die Diazosäure erhalten werden, nur muss die Lösung gut abgekühlt werden; sobald Erwärmung eintritt, erhält man statt der Diazoverbindung, und als Zersetzungsproduct dieser, Oxybenzolsulfosäure.

Die Bildung der Diazobenzolsulfosäure erfolgt nach der Gleichung:

$$\mathrm{C_6H_4}\begin{matrix}\mathrm{NH_2} \\ \mathrm{SO_3}\end{matrix}\mathrm{H} + \mathrm{NO_2H} = \mathrm{C_6H_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{N} \\ \mathrm{SO_3}\end{matrix}\right\rangle\mathrm{N} + 2\mathrm{H_2O}.$$

Amidobenzolsulfosäure. Diazobenzolsulfosäure.

Die Diazobenzolsulfosäure bildet weisse Nadeln. Sie ist in der Kälte in Wasser und Alkohol unlöslich; bei 60°—70° wird sie von Wasser gelöst und scheidet sich bei raschem Abkühlen in Nadeln wieder aus. Sie ist ungemein unbeständig. Durch Stoss, durch Reiben, oder durch Erhitzen zersetzt sie sich mit heftiger Explosion. Von Wasser wird sie bei etwa 80° zersetzt; es entsteht, unter Stickstoffentwicklung, Oxybenzolsulfosäure (§. 1938).

$$\mathrm{C_6H_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{N} \\ \mathrm{SO_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{N} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{C_6H_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{OH} \\ \mathrm{SO_3H}\end{matrix}\right. + \mathrm{N_2}$$

Diazobenzolsulfosäure. Oxybenzolsulfosäure.

Absoluter Alkohol bewirkt bei seiner Siedetemperatur keine Zersetzung; erhöht man aber den Siedepunkt durch verstärkten Druck

*) Schmitt, Ann. Chem. Pharm. CXX. 138. 144. 162.

(etwa 350 M. m. Quecksilber) so findet Zersetzung statt; es entweicht Stickstoff, es bildet sich Aldehyd und Benzolsulfosäure (vgl. §. 1909).

$$\Theta_6H_4\begin{Bmatrix}N\\ S\Theta_3\end{Bmatrix}N + \Theta_2H_6\Theta = \Theta_6H_5.S\Theta_3H + \Theta_2H_4\Theta + N_2$$

Diazobenzolsulfosäure. Benzolsulfosäure.

Gewöhnlicher Alkohol wirkt schon beim Sieden, man erhält gleichzeitig Benzolsulfosäure und Oxybenzolsulfosäure. Wässrige Alkalien zersetzen die Diazobenzolsulfosäure schon in der Kälte, unter Entwicklung von Stickstoff. Ebenso wirkt wässriges Ammoniak. Gasförmiges Ammoniak bewirkt Explosion. Auch heisse Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure zerlegen die Diazoverbindung unter Stickstoffentwicklung.

Schwefelwasserstoff wirkt auf wässrige Diazobenzolsulfosäure schon in der Kälte unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein; allmälig scheidet sich Schwefel aus. Schmitt konnte aus dem Product Amidobenzolsulfosäure darstellen und er vermuthet danach, die Diazosäure verliere nur die Hälfte ihres Stickstoffs, die Reaction verlaufe vielleicht nach folgender Gleichung:

$$2\Theta_6H_4\begin{Bmatrix}N\\ S\Theta_3\end{Bmatrix}N + 3H_2S = 2\Theta_6H_4\begin{Bmatrix}NH_2\\ S\Theta_3H\end{Bmatrix} + 3S + N_2$$

Wahrscheinlich war zu diesem Versueh zufällig eine Diazobenzolsulfosäure angewandt worden, welche noch Amidobenzolsulfosäure enthielt. Der Schwefelwasserstoff wirkt wohl ähnlich wie Alkohol, vielleicht unter gleichzeitiger Bildung eines schwefelhaltigen Productes.

Diazo-bibrombenzolsulfosäure (Diazobibromphenylschwefelsäure): $\Theta_6H_2Br_2N_2S\Theta_3 = \Theta_6H_2Br_2\begin{Bmatrix}N\\ S\Theta_3\end{Bmatrix}N$. Diese Säure wurde ebenfalls von Schmitt *) dargestellt. Sie bildet sich bei Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von Amidobibrombenzolsulfosäure und scheidet sich direct in gelben Schüppchen aus. Sie ist in kaltem Wasser leicht löslich; von Alkohol wird sie nicht gelöst.

Sie ist beständiger als die nicht gebromte Diazobenzolsulfosäure; sie verpufft erst über 100°, und zersetzt sich mit Wasser erst nahe beim Siedepunkt. Ihre Zersetzungen sind übrigens denen der Diazobenzolsulfosäure völlig analog. Durch Kochen mit Wasser erhält man Oxybibrombenzolsulfosäure (§. 1940); durch Erhitzen mit Alkohol, bei erhöhtem Druck, Bibrombenzolsulfosäure (§. 1915).

Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die gebromte Diazosäure konnte Schmitt keine Amidosäure regeneriren. Es liegt dies wohl daran, dass die gebromte Amidosäure in Alkohol löslicher ist als die normale Amidobenzol-

*) Ann. Chem. Pharm. CXX. 156.

sulfosäure, so dass zur Darstellung der Diazoverbindung eine alkoholische Lösung angewandt und mit Sicherheit vollständige Umwandlung erzielt werden konnte.

1922. Azoderivate der Benzolsulfosäure. Vielleicht gelingt es durch geeignete Reduction der Nitrobenzolsulfosäure oder durch Oxydation der Amidobenzolsulfosäure Verbindungen der Art darzustellen. Bis jetzt hat man nur durch Einwirkung von Schwefelsäure auf fertig gebildetes Azobenzol die entsprechende Sulfosäure erkalten.

Azobenzolsulfosäure (Azobenzolschwefelsäure): $\Theta_{12}H_9N_2.S\Theta_3H$. Griess *) erhielt diese Säure indem er Azobenzol in rauchender Schwefelsäure löste, einige Zeit auf 150° erhitzte und dann Wasser zufügte. Es scheiden sich gelbe Krystallflimmer aus, die in viel Wasser vollständig löslich sind. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man grosse, orangegelbe Blätter.

Die Azobenzolsulfosäure ist eine wohlcharakterisirte Säure; ihre Salze sind meist sehr schön krystallisirbar. Das Ammoniaksalz bildet gelbe Blätter, das Silbersalz krystallisirt in Tafeln: $\Theta_{12}H_9N_2.S\Theta_3Ag$.

Wird Azobenzolsulfosäure in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entsteht eine neue Säure, die in weissen Nadeln krystallisirt und die sehr veränderlich zu sein scheint. Es ist wahrscheinlich Hydrazobenzolsulfosäure: $\Theta_{12}H_{11}N_2.S\Theta_3H$.

1923. Substitutionsderivate der Benzoldisulfosäure. Man kennt bis jetzt nur die Amidobenzoldisulfosäure und auch von dieser ist kaum mehr als die Existenz nachgewiesen.

Amidobenzolbisulfosäure, Disulfanilsäure: $\Theta_6H_3(NH_2).2S\Theta_3H$. Sie entsteht bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Amidobenzolsulfosäure (§. 1918); man erhält sie daher, neben dieser, wenn man Amidobenzol (Anilin) mit rauchender Schwefelsäure einige Zeit auf 160°—170° erhitzt. Wird die syrupdicke, fast schwarze Masse mit Wasser behandelt, so scheidet sich krystallinische, stark gefärbte Amidobenzolsulfosäure aus; die Lösung enthält die Amidobenzolbisulfosäure.

Man sättigt diese Lösung mit kohlensaurem Baryt, dampft das Filtrat zur Trockne und löst wieder in Wasser. Aus der so erhaltenen, weniger gefärbten Lösung fällt man einen Theil der gelösten Materie (vorzugsweise amidobenzolsulfosauren Baryt) durch Zusatz von Alkohol, engt ein und lässt über Schwefelsäure im Vacuum verdunsten. Man erhält so mikroskopische Krystalle des Barytsalzes.

Die Amidobenzolbisulfosäure, aus dem Bleisalz dargestellt, krystallisirt nur schwierig. Sie wird aus concentrirter wässeriger Lösung durch Alkohol als körniges Pulver gefällt. Das Silbersalz: $\Theta_6H_3(NH_2)$.

---

*) Ann. Chem. Pharm. CXXXI. 89.

**) Buckton und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. C. 163.

2 SO_3Ag (bei 120°) krystallisirt aus Wasser in Platten; die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Alkohol und Aether farblose Krystallkörner aus. Das Barytsalz: $C_6H_3(NH_2)\left\{\begin{matrix}SO_3\\SO_3\end{matrix}\right\}\overset{''}{Ba}$ (bei 190°), dessen Darstellung oben angegeben wurde, bildet mikroskopische Krystalle, die sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether lösen.

Wird das Barytsalz durch Hitze zersetzt, so verdichten sich aus dem Dampf schöne Krystalle, die wahrscheinlich aus schwefligsaurem Anilin bestehen. Von concentrirter Salpetersäure wird es leicht zersetzt, es entsteht, wie es scheint, Pikrinsäure, neben schwefelsaurem Baryt.

Substitutionsderivate des Sulfobenzids.

1924. Chlorderivate des Sulfobenzids. Die oben (§. 1908) schon erwähnten Versuche von Gericke *) scheinen zu zeigen, dass das Sulfobenzid sich in geeigneten Bedingungen gegen Chlor ganz ähnlich verhält wie das Benzol selbst. Es entsteht zuerst, durch Addition von Chlor, ein Chlorid, welches dann in Salzsäure und gechlortes Sulfobenzid zu zerfallen im Stande ist:

$$\left.\begin{matrix}Cl_2.C_6H_5\\Cl_2.C_6H_5\end{matrix}\right\}SO_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}SO_2 + 2HCl$$

Sulfobenzidchlorid. Bichlorsulfobenzid.

Leitet man über geschmolzenes Sulfobenzid Chlor, so destillirt Sulfobenzidchlorid in gelben, öligen Tropfen über. Es ist in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löslich und lässt sich bei etwa 150° unzersetzt destilliren. Bei schnellem Erhitzen zerfällt es in Salzsäure und Bichlorsulfobenzid, welches sich im Hals der Retorte in gelben Krystallen absetzt. Erwärmen mit einer alkoholischen Kalilösung bewirkt dieselbe Zersetzung; die vom Chlorkalium abfiltrirte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten Krystalle von Bichlorsulfobenzid aus.

Das Bichlorsulfobenzid: $(C_6H_4Cl)_2.SO_2$ bildet farblose Nadeln; es schmilzt bei etwa 152° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; es sublimirt schon unter dem Schmelzpunkt. Von wässrigen Säuren und Alkalien wird es nicht angegriffen, auch bei Destillation mit weingeistigem Kali geht ein Theil unzersetzt über, ein andrer Theil scheint Sulfobenzid zu regeneriren.

Eine andre Art der Darstellung des gechlorten Sulfobenzids wurde in neuester Zeit von Otto **) in Anwendung gebracht. Lässt man nämlich Schwefelsäureanhydrid auf Monochlorbenzol einwirken, so entsteht, neben Monochlorbenzolsulfosäure (§. 1915) auch gechlortes Sulfobenzid: $(C_6H_4Cl)_2.SO_2$. Es bildet lange, weisse Nadeln, die bei 140°—141° schmelzen, sich nicht in Wasser, aber leicht in heissem Weingeist lösen.

*) Ann. Chem. Pharm. C. 218.
**) Zeitschr. f. Chem. 1867. 143.

1925. Nitroderivate des Sulfobenzids. Ob durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Nitrobenzol ein nitrirtes Sultobenzid erhalten werden kann, ist noch nicht versucht. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Sulfobenzid sind Mononitrosulfobenzid und Binitrosulfobenzid dargestellt worden; beide sind von Gericke *) beschrieben.

Mononitrosulfobenzid: $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_4(N\Theta_2)\\ \Theta_6H_5\end{matrix}\right\}S\Theta_2$. Man erwärmt Sulfobenzid einige Zeit mit rauchender Salpetersäure und fällt mit Wasser. Das Product giebt an heissen Alkohol einfach-nitrirtes Sulfobenzid ab, während zweifach-nitrirtes Sulfobenzid ungelöst bleibt. Aus der alkoholischen Lösung setzt sich beim Erkalten eine harzartige Masse ab, die allmälig fest wird.

Das Mononitrosulfobenzid krystallisirt schwer; beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man mikroskopische Krystalle. Es schmilzt bei 90°—92° und wird bei 250° vollständig zersetzt. Es ist in kaltem Wasser nicht, in siedendem wenig, in heissem Alkohol und in Aether leicht löslich. Durch Reduction erzeugt es Monamidosulfobenzid. (§. 1926).

Binitrosulfobenzid: $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_4(N\Theta_2)\\ \Theta_6H_4(N\Theta_2)\end{matrix}\right\}S\Theta_2$. Es entsteht, wie eben schon erwähnt, schon bei längerer Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Sulfobenzid. Man erhält es leichter wenn man Sulfobenzid mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure erwärmt.

Es bildet kleine, weisse, seideglänzende; rhombische Tafeln, die sich in Wasser nicht, in Alkohol und Wasser selbst in der Wärme nur wenig lösen. Es schmilzt bei 164°, erstarrt wieder strahlig krystallinisch und sublimirt bei etwa 320° ohne Zersetzung zu erleiden. Von concentrirter Salpetersäure wird es gelöst; Alkalien sind ohne Wirkung, ebenso ein Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kali. Von Schwefelwasserstoff wird es zu Biamidosulfobenzid reducirt. (§. 1926).

1926. Amidoderivate des Sulfobenzids. Man kennt ein Monamidosulfobenzid und ein Biamidosulfobenzid; beide entstehen durch Reduction der eben beschriebenen nitrirten Sulfobenzide (Gericke **).

Monamidosulfobenzid: $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_4(NH_2)\\ \Theta_6H_5\end{matrix}\right\}S\Theta_2$. Die weingeistige Lösung des Mononitrosulfobenzids nimmt beim Erwärmen mit Schwefelammonium eine blutrothe Farbe an, es scheidet sich Schwefel aus und es entsteht Monamidosulfobenzid. Man säuert mit Salzsäure an, filtrirt,

*) Ann. Chem. Pharm. C. 208.
**) Ann. Chem, Pharm. C. 209.

setzt Kali zu und reinigt das als gelblich-weissen Niederschlag ausfallende Amidosulfobenzid durch nochmaliges Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Kali.

Das Amidosulfobenzid bildet weisse, mikroskopische Prismen. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Es besitzt, wie die meisten Amidoderivate, die Eigenschaft sich mit Säuren zu vereinigen und so salzartige Verbindungen zu erzeugen.

Das salzsaure Monamidosulfobenzid $\Theta_6H_4(NH_2).\Theta_6H_5.S\Theta_2,HCl$ bildet röthliche, gut ausgebildete, vierseitige Prismen, die sich in Wasser und in Alkohol leicht lösen und bei etwa 90° schmelzen. Es erzeugt mit Platinchlorid eine Doppelverbindung, die sich aus concentrirten wässrigen Lösungen krystallinisch ausscheidet, und die in heissem Wasser unter theilweiser Zersetzung löslich ist.

Diamidosulfobenzid: $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_4(NH_2)\\ \Theta_6H_4(NH_2)\end{matrix}\right\}S\Theta_2$. Es wird aus dem Dinitrosulfobenzid durch Reduction mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung erhalten. Es bildet kleine, vierseitige Prismen, schmilzt leicht, ist in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich, wird aber von alkalischen Flüssigkeiten nicht gelöst. Es verbindet sich mit Säuren, und zwar, weil es zweimal den Ammoniakrest NH_2 enthält, beispielsweise mit 2 Mol. Salzsäure.

Das salzsaure Biamidosulfobenzid $[\Theta_6H_4(NH_2)]_2.S\Theta_2$, 2HCl, krystallisirt in langgestreckten, vierseitigen, rhombischen Prismen, von röthlicher Farbe; es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Mit Platinchlorid erzeugt es ein entsprechendes Doppelchlorid, als braunrothen, undeutlich krystallinischen Niederschlag.

Sulfoderivate des Toluols.

1927. Die Sulfoderivate des Toluols sind verhältnissmässig gut untersucht. Ausser der Toluolsulfosäure und ihren Salzen kennt man zunächst das ihr entsprechende Chlorid, Bromid und Amid. Man kennt ferner eine Nitrotoluolsulfosäure und eine Amidotoluolsulfosäure. Die Existenz des Sulfotoluids ist nachgewiesen, es ist aber bis jetzt nicht näher untersucht.

Aus dem Toluolsulfochlorid hat man die Toluolschwefligsäure und das Toluolsulfhydrat dargestellt; aus letzterem das Toluolbisulfoxyd, dessen entsprechendes Benzolderivat bis jetzt nicht bekannt ist.

Alle diese Abkömmlinge des Toluols zeigen in Bezug auf Bildung, Eigenschaften und Umwandlungen die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Derivaten des Benzols. Sie sind im Allgemeinen schöner und leichter krystallisirbar.

Dass die meisten dieser Toluolderivate isomer sind mit entsprechenden Abkömmlingen des Benzylalkohols, wurde §. 1902 schon erörtert.

Toluolsulfhydrat (Metabenzylsulfhydrat)*): $C_7H_7.SH = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\SH\end{matrix}\right.$.
Diese Verbindung wurde zu gleicher Zeit von Jaworsky und von Märcker dargestellt (März 1865). Sie entsteht bei Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf Toluolsulfochlorid (§. 1929.); gleichzeitig wird stets Toluolbisulfid gebildet.

Darstellung. Man bringt Toluolsulfochlorid mit Zink in einen Kolben und setzt ein noch heisses Gemisch von Schwefelsäure und Wasser zu, oder man trägt umgekehrt das Toluolsulfochlorid in ein Gemisch von Zink und verdünnter Schwefelsäure ein. Das Toluolsulfhydrat geht zum Theil direct, zum Theil bei nachheriger Destillation mit den Wasserdämpfen über und erstarrt in der Vorlage krystallinisch.

Das Toluolsulfhydrat ist unlöslich in Wasser; es löst sich leicht in Aether und, namentlich in der Wärme, in Alkohol. Es krystallisirt mit ausnehmender Leichtigkeit; aus Aether in grossen, weissen Blättern; aus Alkohol in schönen Krystallen. Es schmilzt bei 42°,5; siedet bei 188° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Das Toluolsulfhydrat geht durch Oxydation sehr leicht in Toluolbisulfid über. Diese Umwandlung erfolgt durch Einwirkung von Brom, durch oxydirende Gemische, und, beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen und namentlich einer Ammoniak enthaltenden alkoholischen Lösung, schon durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft. Erwärmt man das Sulfhydrat mit concentrirter Schwefelsäure, so löst es sich, unter Entwicklung von schwefliger Säure, mit prachtvoll blauer Farbe auf.
Das Toluolsulfhydrat bildet leicht salzartige Verbindungen.

Die alkoholische Lösung des Sulfhydrats wirkt unter Erwärmung auf Quecksilberoxyd; beim Erkalten der heissen alkoholischen Lösung erhält man die Quecksilberverbindung: $\left.\begin{matrix}C_7H_7 . S\\C_7H_7 . S\end{matrix}\right\}\overset{''}{Hg}$ in weissen Blättern von prächtigem Atlasglanz. Wird eine heisse, alkoholische Lösung von Toluolsulfhydrat mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid vermischt, so scheidet sich eine Quecksilberchloridverbindung: $\left.\begin{matrix}C_7H_7.S\\Cl\end{matrix}\right\}\overset{''}{Hg}$ in seideglänzenden Blättchen aus. Bleisalze fällen aus der alkoholischen Lösung des Sulfhydrats prachtvoll orangegelbe Flocken. Auch Silber-, Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Gold- und Platinsalze bewirken Fällung.

Toluolbisulfid (Metabenzylbisulfid)**): $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right\}S_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_4(CH_3)\\C_6H_4(CH_3)\end{matrix}\right\}S_2$.
Es entsteht, und zwar in beträchtlicher Menge, neben Toluolsulfhydrat, bei Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf Toluolsulfochlorid. Es

*) Märcker, bes. Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 79; Jaworsky, Zeitschr. f. Chem. 1865, 222.
**) Märcker, Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 87; CXL. 87.

bleibt dann, weil es nicht flüchtig und in Wasser unlöslich ist, bei dem Zink zurück und kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden. Es bildet sich ferner, durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, beim Verdunsten einer Lösung von Toluolsulfhydrat in alkoholischem Ammoniak. Man erhält es endlich, neben Bromwasserstoffsäure, wenn man eine ätherische Lösung von Brom auf Toluolsulfhydrat einwirken lässt.

Das Toluolbisulfid bildet grosse Nadeln oder Blätter. Es schmilzt bei 41° und bleibt beim Erkalten lange flüssig. Es ist unlöslich in Wasser; von Alkohol wird es namentlich in der Wärme leicht gelöst; in Aether ist es sehr löslich. Durch Wasserstoff entwickelnde Gemische wird es in Toluolsulfhydrat umgewandelt. Bei Oxydation erzeugt es zunächst Toluolbisulfoxyd.

Toluolbisulfoxyd (Oxybenzylbisulfür): $\left.\begin{matrix}\Theta_7H_7\\ \Theta_7H_7\end{matrix}\right\} S_2\Theta_2$. Märcker*) erhielt diese Verbindung, neben Nitrotoluolsulfosäure (§. 1930.), indem er Toluolsulfhydrat mit kalter Salpetersäure von 1,3 sp. Gew. zusammenbrachte. Sie entsteht wahrscheinlich durch weitere Oxydation des anfangs erzeugten Toluolbisulfids. Die Einwirkung der Salpetersäure ist sehr heftig; das Sulfhydrat schmilzt und es scheidet sich ein beim Erkalten theilweise erstarrendes Oel aus, während Nitrotoluolsulfosäure in Lösung bleibt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die neue Verbindung rein.

Das Toluolbisulfoxyd bildet grosse, durchsichtige Prismen, die sich leicht in Aether, Benzol und heissem Alkohol lösen, aber in Wasser unlöslich sind. Es schmilzt bei 74° und erstarrt bei derselben Temperatur. Seine alkoholische Lösung giebt mit Quecksilberchlorid keine Fällung.

1928. Toluolschwefligsäure **). $\Theta_7H_7.S\Theta_2H = \Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta H_3\\ S\Theta_2H.\end{matrix}\right.$ Otto erhielt diese Säure in ganz entsprechender Weise wie die homologe Benzolschwefligsäure. Man behandelt Toluolsulfochlorid, welches in wasser- und alkoholfreiem Aether gelöst ist, mit Natriumamalgam und zersetzt das gebildete Natronsalz durch Salzsäure.

Bei dieser Darstellung wird ein in heissem Alkohol lösliches Nebenproduct gewonnen, welches in schiefen rhombischen Säulen krystallisirt und bei 75°—76° schmilzt. Es hat die empirische Formel: $\Theta_9H_{10}S\Theta_2$.

Die Toluolschwefligsäure krystallisirt aus Wasser in fettig anzufühlenden, rhombischen Tafeln von prächtigem Atlasglanz, oder aus verdünnten Lösungen in langen, zu grossen Büscheln vereinigten Nadeln.

*) Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 83.

**) Zeitschr. f. Chemie. 1866. 655.

Sie schmilzt bei 85° und ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

Die Säure geht durch Oxydation sehr leicht in Toluolsulfosäure über; diese Umwandlung erfolgt schon durch den Sauerstoff der Luft, jedoch langsamer als bei Benzolschwefligsäure. Lässt man Chlor auf unter Wasser befindliche Toluolschwefligsäure einwirken, zweckmässig unter gelindem Erwärmen, so wird, neben Salzsäure, Toluolsulfochlorid (§. 1929.) gebildet. Ganz ebenso wirkt Brom; man erhält Bromwasserstoffsäure und Toluolsulfobromid (§. 1929.).

Salze. Das Silbersalz: $\mathrm{C_7H_7.SO_2Ag}$ bildet wasserfreie, irisirende Blättchen, die sich in siedendem Wasser etwas lösen. Das Barytsalz $\mathrm{(C_7H_7.SO_2)_2\overset{''}{Ba}}$ ist wasserfrei, es bildet kleine, glänzende Blättchen, die sich in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser und in Alkohol leichter lösen. Das Calciumsalz gleicht in Form und Löslichkeit dem Barytsalz, es enthält Krystallwasser: $\mathrm{(C_7H_7.SO_2)_2\overset{''}{Ca} + 8\,H_2O}$.

Der Toluolschwefligsäureäthyläther $\mathrm{C_7H_7.SO_2(C_2H_5)}$ entsteht leicht durch Erwärmen der Säure mit salzsäurehaltigem Alkohol. Er ist flüssig; löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

1929. Toluolsulfosäure*), Sulfotoluolsäure: $\mathrm{C_7H_7.SO_3H = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\SO_3H\end{matrix}\right.}$

Diese Säure wurde schon 1841 von Deville aus dem aus Tolubalsam gewonnenen Toluol dargestellt. Church erhielt sie zuerst aus dem Toluol des Steinkohlentheeröls, aber offenbar nicht in reinem Zustand, da der von ihm angewandte Kohlenwasserstoff kein reines Toluol war. Fittig und Tollens bereiteten sie aus synthetisch dargestelltem Methylbenzol; Otto erhielt sie durch Oxydation der Toluolschwefligsäure; Märcker, neben Nitrotoluolsulfosäure, bei Behandlung von Toluolsulfhydrat mit Salpetersäure.

Zur Darstellung der Toluolsulfosäure verfährt man genau wie bei Benzolsulfosäure. Wird Toluol mit gewöhnlicher Schwefelsäure, unter gelinder Erwärmung einige Zeit geschüttelt, so entsteht eine dicke Flüssigkeit, die allmälig strahlig krystallinisch erstarrt. Wendet man rauchende Schwefelsäure an, oder ein Gemisch von gewöhnlicher und rauchender Säure, so erfolgt die Bildung rascher, aber das Product bleibt flüssig und krystallisirt erst durch Anziehen von Feuchtigkeit.

Die Toluolsulfosäure ist in Wasser sehr löslich; sie bildet kleine, blättrige, an feuchter Luft zerfliessliche Krystalle: $\mathrm{C_7H_7.SO_3H + H_2O}$, die bei 104°—105° schmelzen. Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser, und auch in Alkohol löslich. Bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid liefern sie leicht Toluolsulfochlorid.

---

*) Deville, Ann. Chem. Pharm. XLIV. 306; Church, Jahresb. 1855. 634; Fittig u. Tollens, Ann. Chem. Pharm. CXXXI. 310; Märcker, ibid. CXXXVI. 85; Jaworsky, Zeitschr. f. Chemie. 1865. 220; Otto, ibid. 1866. 656.

Die wenigen über Toluolsulfosaure Salze vorliegenden Angaben sind folgende. Das Ammoniaksalz bildet sternförmige Gruppen; das Kalisalz ist wasserfrei, blättrig, in Wasser sehr löslich. Das Barytsalz schuppig krystallinisch, wasserfrei, sehr löslich. Das Bleisalz bildet bei sehr langsamem Abkühlen der Lösung lange Nadeln, gewöhnlich eine warzenförmige Krystallisation; es löst sich leicht in Wasser und Alkohol.

Toluolsulfosäure-äthyläther*): $ϴ_7H_7.Sϴ_3(ϴ_2H_5)$. Er entsteht leicht bei Einwirkung des Toluolsulfochlorids oder des Toluolsulfobromids auf Alkohol. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Er bildet schöne, dicke Prismen, die bei 32° schmelzen.

Toluolsulfochlorid**), Sulfotoluolchlorid: $ϴ_7H_7.Sϴ_2Cl$. Diese Verbindung wurde von Fittig zuerst dargestellt, später von Jaworsky und Märcker untersucht. Sie entsteht leicht bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf toluolsulfosaures Natron. Otto erhielt sie, indem er unter gelindem Erwärmen Chlor auf in Wasser befindliche Toluolschwefligsäure einwirken liess.

Zur Darstellung des Toluolsulfochlorids verfährt man genau wie für Benzolsulfochlorid. Man reibt trocknes toluolsulfosaures Natron mit Phosphorsuperchlorid zusammen, erwärmt einige Zeit und giesst in Wasser. Das Chlorid scheidet sich ölförmig aus, wird aber bald krystallinisch, und kann durch Umkrystallisiren aus Aether leicht gereinigt werden.

Das Toluolsulfochlorid krystallisirt mit ausnehmender Leichtigkeit; es bildet schöne, rhombische Tafeln, bisweilen grosse Prismen. Es schmilzt bei 68°—69° und siedet bei 250° unter fast vollständiger Zersetzung. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Von Wasser wird es in der Kälte kaum, beim Kochen langsam, im zugeschmolzenen Rohr über 100° rasch zersetzt; es entsteht Toluolsulfosäure und Salzsäure. Wässrige Alkalien bewirken diese Zersetzung nur bei anhaltendem Kochen; alkoholische Lösungen rasch. Auf Alkohol wirkt das Chlorid schon in der Kälte allmälig ein; es bildet sich Toluolsulfosäure-äthyläther. Wässriges Ammoniak und festes kohlensaures Ammoniak erzeugen leicht Toluolsulfamid. Lässt man auf eine Lösung von Toluolsulfochlorid in reinem und trocknem Aether Natriumamalgam einwirken so entsteht Toluolschwefligsäure; bei Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure wird Toluolsulfhydrat gebildet.

Das Toluolsulfochlorid löst sich unverändert in Salpeter-schwefelsäure, und wird selbst von starker Salpetersäure beim Kochen nicht

---

*) Jaworsky, Zeitschr. f. Chem. 1865. 221; Otto, ibid. 1866. 657.

**) Fittig, Ann. Chem. Pharm. CVI. 280; Märcker, ibid. CXXXVI. 79; Jaworsky, Zeitschr. f. Chem. 1865. 221; Otto, ibid. 1866. 657.

zersetzt (Jaworsky). Beim Erhitzen liefert es schweflige Säure, während eine Flüssigkeit überdestillirt, die wahrscheinlich Monochlortoluol ist.

Toluolsulfobromid: $\Theta_7H_7.S\Theta_2Br$. Otto*) erhielt diese Verbindung indem er Brom auf in Wasser vertheilte Toluolschwefligsäure einwirken liess. Sie bildet lange, schief-rhombische Säulen, die sich nicht in Wasser, leicht in Aether oder Benzol lösen, und bei 95°—96° schmelzen. Mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak erzeugt es leicht Toluolsulfamid; mit Alkohol den Aethyläther der Toluolsulfosäure.

Toluolsulfamid**): $\Theta_7H_7.S\Theta_2.NH_2$. Dieses Amid wurde schon von Fittig aus Toluolsulfochlorid dargestellt, später erhielt es Jaworsky auf dieselbe Weise, Otto dann aus dem Toluolsulfobromid. Es bildet sich leicht, wenn Toluolsulfochlorid mit wässrigem Ammoniak zusammengebracht, oder mit kohlensaurem Ammoniak zusammengerieben und das Product mit Wasser ausgezogen wird.

Es bildet schöne Krystalle, schmilzt bei 140°, und ist in Wasser unlöslich.

1930. Nitrotoluolsulfosäure: $\Theta_7H_6(N\Theta_2).S\Theta_3H = \Theta_6H_3(N\Theta_2)\begin{cases}\Theta H_3\\ S\Theta_3H.\end{cases}$
Es scheinen zwei Modificationen der einfach nitrirten Toluolsulfosäure zu existiren (vgl. §. 1916.). Die eine entsteht aus Nitrotoluol, bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure. Die andere wird offenbar durch Nitriren der Toluolsulfosäure gebildet; sie ist, von Märcker durch Behandeln von Toluolsulfhydrat mit Salpetersäure erhalten worden. Beide Säuren sind nur wenig untersucht und ihre, der Theorie nach wahrscheinliche Verschiedenheit ist daher nicht mit Sicherheit festgestellt.

Nitrotoluolsulfosäure erhielt Märcker***) indem er Toluolsulfhydrat mit Salpetersäure von 1,3 sp. Gew. zusammenbrachte. Sie bleibt in Lösung, während das Toluolbisulfoxyd auskrystallisirt. Durch Verdunsten der Lösung wird sie in zerfliesslichen Krystallen erhalten. Ihr Barytsalz bildet farblose, durchsichtige, vierseitige Tafeln, die sich in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer, in Alkohol nicht lösen. Sie sind: $(\Theta_7H_6(N\Theta_2)S\Theta_3)_2\overset{\prime\prime}{Ba} + 2\ H_2\Theta$, und werden bei 110° wasserfrei. Das Bleisalz bildet durchsichtige, sehr voluminöse Krystallblättchen: $(\Theta_7H_6(N\Theta_2).S\Theta_3)_2\overset{\prime\prime}{Pb} + 4\ H_2\Theta$.

Paranitrotoluolsulfosäure†). Ausser den wenig zuverlässigen

---

*) Zeitschr. f. Chem. 1866. 657.

**) Fittig, Ann. Chem. Pharm. CVI. 279; Jaworsky, Zeitschr. f. Chem. 1865. 222; Otto, ibid. 1866. 657.

***) Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 83.

†) Church, Jahresb. 1855. 634; Jaworsky, Zeitschr. f. Chem. 1865. 222.

Angaben von Church liegen noch Versuche von Jaworsky über diese Säure vor. Sie entsteht, wenn rauchende Schwefelsäure in gelinder Wärme auf Nitrotoluol einwirkt. Ihr Barytsalz bildet glänzende, blassgelbe Krystalle: $(\Theta_7H_6(N\Theta_2).S\Theta_3)_2\overset{''}{Ba} + 3\,H_2\Theta$, die ihr Wasser bei 120° verlieren.

Amidotoluolsulfosäure: $\Theta_7H_6(NH_2).S\Theta_3H$. Man kennt bis jetzt nur eine Modification dieser Säure; sie entspricht der als Sulfanilidsäure bezeichneten Amidobenzolsulfosäure und ist von Sell *), der sie darstellte, Sulfotolylaminsäure genannt worden. Man erhält sie, indem man in Toluidin langsam rauchende Schwefelsäure (2 Th.) einträgt, gelinde erwärmt und dann Wasser zusetzt. Die mit Thierkohle entfärbte und durch Eindampfen concentrirte Lösung liefert schöne, schwachgelbe Krystallnadeln der Säure. Ihre Salze sind meist in Wasser sehr löslich; das Barytsalz bildet schöne, zu Gruppen angehäufte Blättchen; das Silbersalz ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich.

1931. Sulfotoluid. Es wurde schon erwähnt, dass das dem Sulfobenzid entsprechende Toluolderivat bis jetzt nicht näher untersucht ist. Deville **) beobachtete, dass bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Toluol, neben Toluolsulfosäure, ein Körper gebildet wird, der sich auf Zusatz von Wasser als glänzendes, krystallinisches Pulver ausscheidet; er ist wahrscheinlich Sulfotoluid.

Sulfoderiate der Kohlenwasserstoffe: Θ_8H_{10}.

1932. Für das Aethyl-benzol kennt man nur die Sulfosäure; für das mit ihm isomere Dimethylbenzol (Xylol) dagegen hat man aus der Sulfosäure noch das Xylolsulfochlorid erhalten und durch dessen Reduction die Xylolschwefligsäure und das Xylolsulfhydrat. Man kennt ausserdem die Amidoxylolsulfosäure.

Aethylbenzol. Die Aethylbenzolsulfosäure: $\Theta_8H_9.S\Theta_3H = \Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ S\Theta_3H\end{matrix}\right.$, wurde von Fittig und Tollens ***) dargestellt. Sie bildet farblose, sehr zerfliessliche Nadeln. Ihr Kalksalz ist in Wasser sehr löslich und bleibt beim Verdunsten als glänzende, durchscheinende Salzmasse. Das Barytsalz ist wasserfrei, es bildet sternförmig vereinigte, blasse, seideglänzende Nadeln, die in Wasser verhältnissmässig schwer löslich sind.

Xylol, Dimethylbenzol:

Xylolsulfhydrat: $\Theta_8H_9.SH = \Theta_6H_3.(\Theta H_3)_2.SH$. Yssel de

*) Ann. Chem. Pharm. CXXVI. 155.
**) ibid. XLIV. 306.
***) Ann. Chem. Pharm. CXXXI. 312.

Schepper*) erhielt diese Verbindung durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf Xylolsulfochlorid. Sie ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Siedp. 213°. Die Quecksilberverbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen, seideglänzenden Schuppen. Die Bleiverbindung wird aus alkoholischen Lösungen als schön gelbes Pulver erhalten. Die Kupfer- und Silber-verbindungen sind blassgelbe, wenig beständige Niederschläge.

Von Brom und von Phosphorsuperchlorid wird das Xylolsulfhydrat heftig angegriffen; es entsteht wahrscheinlich Xylolbisulfid.

Xylolschweflige Säure: $C_8H_9.SO_2H = C_6H_3(CH_3)_2.SO_2H$, entsteht, nach vorläufigen Angaben von Otto**), bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Lösung von Xylolsulfochlorid. Sie konnte nicht krystallisirt erhalten werden, bildet vielmehr ein dickflüssiges Oel.

Xylolsulfosäure, Xylolschwefelsäure***): $C_8H_9.SO_3H = C_6H_3(CH_3)_2.SO_3H$. Die Angaben von Church beziehen sich auf sehr unreines Xylol und sind daher ohne Werth. Beilstein und Wahlforss stellten die Säure aus dem Xylol des Steinkohlentheers dar; Fittig und Glinzer aus synthetischem Dimethylbenzol, welches aus Toluol und Methyljodid bereitet worden war. Das Xylol vereinigt sich schon mit gewöhnlicher Schwefelsäure, wenn man das Gemisch, unter öfteren Umschütteln im Wasserbad erwärmt; das Product erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Wird rauchende Schwefelsäure angewandt, so erfolgt die Verbindung rascher.

Die Xylolsulfosäure ist krystallisirbar und in Wasser ausnehmend löslich; bei trockner Destillation regenerirt sie Xylol. Das Natronsalz liefert bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid Xylolsulfochlorid.

Salze der Xylolsulfosäure. Das Kalisalz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, es krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Blättchen. Das Barytsalz: $(C_8H_9.SO_3)_2\overset{''}{Ba} + H_2O$ bildet glänzende, zu kuglichen Aggregaten vereinigte Schuppen; es verliert sein Krystallwasser über Schwefelsäure, und ist in Wasser sehr löslich. Das Kalksalz, das Bleisalz und das Kupfersalz sind in Wasser und auch in Alkohol sehr löslich; das letztere wird aus alkoholischer Lösung als hellgrünblaue, glänzende Krystalle erhalten: $(C_8H_9.SO_3)\overset{''}{Cu} + 6\,H_2O$.

Xylolsulfochlorid†): $C_8H_9.SO_2Cl$. Man erhält diese Verbindung als gelbliches, nicht destillirbares Oel, indem man trocknes Xylol-

*) Zeitschr. f. Chemie. 1865. 360.

**) ibid. 1866. 583.

***) Church, Jahresb. 1855. 634; Beilstein und Wahlforss, Ann. Chem. Pharm. CXXXIII. 38; Fittig und Glinzer, ibid, CXXXVI. 305.

†) Yssel de Schepper, Zeitschr. f. Chem. 1865. 360.

sulfosaurem Natron zusammenreibt, das Gemisch erwärmt, und das Product in Wasser giesst. Durch Behandeln mit Zink und Schwefelsäure wird das Xylolsulfochlorid zu Xylolsulfhydrat reducirt; lässt man auf seine ätherische Lösung Natriumamalgam einwirken, so entsteht Xylolschwefligsäure.

Amidoxylolsulfosäure, Xylidinschwefelsäure: $\Theta_8H_8(NH_2).S\Theta_3H = \Theta_6H_2(NH_2)(\Theta H_3)_2.S\Theta_3H$. Deumelandt*) erhielt diese Säure indem er schwefelsaures Xylidin (Amidoxylol §. 1698.) mit Schwefelsäure erhitzte. Sie krystallisirt aus verdünnter wässriger Lösung in Nadeln und ist in Wasser so wenig löslich, dass sie aus ihren Salzen gefällt werden kann. Ihr Barytsalz bildet Warzen, die in Wasser leicht löslich sind.

Sulfoderivate der Kohlenwasserstoffe: Θ_9H_{12}.

1933. Man kennt, wie früher erörtert (§. 1616.) vier Kohlenwasserstoffe von der empirischen Formel: Θ_9H_{12}. Das Trimethylbenzol oder Pseudocumol, das Aethylmethylbenzol (Aethyltoluol), das Propylbenzol oder Cumol, und ausserdem noch das Mesitylen, welches in neuester Zeit ebenfalls als eine Modification des Trimethylbenzols und zwar als symmetrisches Trimethylbenzol: $\Theta_6(\Theta H_3)H(\Theta H_3)H(\Theta H_3)H$, erkannt worden ist. Für alle diese Substanzen, mit Ausnahme des Aethyl-methylbenzols kennt man die Sulfosäuren; für das Trimethylbenzol ausserdem das Sulfochlorid, das Sulfhydrat und die dem Sulfobenzid entsprechende Verbindung.

Trimethylbenzol, Pseudocumol**). Aus dem synthetisch bereiteten Trimethylbenzol (Methylxylol) ist von Fittig und Ernst die Sulfosäure dargestellt worden; die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf das Pseudocumol des Steinkohlentheers entstehenden Producte sind von Beilstein und Kögler untersucht. Unreine Pseudocumolsulfosäure und ihr Barytsalz, hatten Gerhardt und Cahours schon 1840 aus dem von Pelletier und Walter durch Destillation von Harz gewonnenen, und als Retinoyl bezeichneten Kohlenwasserstoff dargestellt. De la Rue und Müller hatten dieselbe Säure aus den Kohlenwasserstoffen des Erdöls von Burmah erhalten.

Pseudocumolsulfosäure, Trimethylbenzolsulfosäure: $\Theta_9H_{11}.S\Theta_3H = \Theta_6H_2(\Theta H_3)_3.S\Theta_3H$. Das Pseudocumol vereinigt sich beim Erwärmen leicht mit Schwefelsäurehydrat; Zusatz von rauchender Schwefelsäure beschleunigt die Einwirkung. Rauchende Schwefelsäure erzeugt, neben der Sulfosäure noch ein festes, in Wasser, Alkohol, Aether und

*) Zeitschr. f. Chem. 1866. 22.

**) Beilstein und Kögler, Ann. Chem. Pharm. CXXXVII. 320; Fittig und Ernst, ibid. CXXXIX. 188; Gerhardt und Cahours, ibid. XXXVIII. 94; De la Rue und Müller, Jahresb. 1856. 606.

Benzol unlösliches Product, welches vielleicht das dem Sulfobenzid entsprechende Sulfo-pseudocumid ist.

Die Pseudocumolsulfosäure ist noch nicht krystallisirt erhalten worden; sie regenerirt bei trockner Destillation Pseudocumol. Ihr Barytsalz: $(\Theta_9H_{11}.S\Theta_3)_2\overset{''}{Ba} + H_2\Theta$ ist körnig krystallinisch und verliert sein Krystallwasser noch nicht bei 150° wohl aber bei 170°—180°. Das Natronsalz, das Kalisalz, das Bleisalz und das Kupfersalz sind in Wasser sehr löslich.

Pseudocumolsulfochlorid bildet sich bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf das Natronsalz der Pseudocumolsulfosäure. Es liefert bei Einwirkung von Zink und Schwefelsäure das: Pseudocumolsulfhydrat: $\Theta_9H_{11}.SH$; dieses ist fest; es krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen; es schmilzt bei 86°—87° und siedet bei etwa 235°.

Propylbenzol, Cumol. Aus dem aus Cuminsäure dargestellten Cumol haben Gerhardt und Cahours*) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure die entsprechende Sulfosäure erhalten:

Die Cumolsulfosäure: $\Theta_9H_{11}.S\Theta_3H = \Theta_6H_4(\Theta_3H_7).S\Theta_3H$ bildet sehr lösliche Salze. Ihr Barytsalz stellt schöne, perlmutterglänzende Blättchen dar, die sich leicht in Wasser und auch in Alkohol lösen; es ist bei 100° wasserfrei.

Mesitylen. Das aus Aceton dargestellte Mesitylen (§. 1616.) verbindet sich langsam mit Schwefelsäurehydrat, rasch mit rauchender Schwefelsäure. Die entstehende Mesitylensulfosäure**): $\Theta_9H_{11}.S\Theta_3H$ bildet ein in Wasser sehr lösliches Barytsalz, welches bei freiwilligem Verdunsten seiner Lösung in grossen, völlig durchsichtigen und sehr regelmässig ausgebildeten Würfeln krystallisirt. (Fittig). Das Bleisalz bildet schöne Nadeln; es ist in Wasser und in Alkohol sehr löslich. Das Silbersalz ist ebenfalls in Wasser leicht löslich und krystallisirbar.

Sulfoderivate der Kohlenwasserstoffe: $\Theta_{10}H_{14}$.

1934. Man kennt nur die Sulfosäure des synthetisch dargestellten Aethyldimethylbenzols (Aethylxylols), des aus Römisch-Kümmelöl dargestellten α-Cymols und des aus Kampher bereiteten β-Cymols. (vgl. §. 1617.).

Aethyl-dimethylbenzolsulfosäure, Aethylxylolsulfosäure. $\Theta_{10}H_{13}.S\Theta_3H = \Theta_6H_2(\Theta H_3)_2(\Theta_2H_5).S\Theta_3H$. Sie wurde von Fittig und Ernst***) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Aethyl-

*) Ann. Chem. Pharm. XXXVIII. 92.

**) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXI. 134; Fittig, Zeitschr. f. Chemie. 1865. 546.

***) Ann. Chem. Pharm. CXXXIX. 195.

xylol erhalten. Das Kalisalz und das Barytsalz sind in Wasser und Alkohol sehr löslich und schlecht krystallisirbar.

α-Cymolsulfosäure*): $\Theta_{10}H_{13}.S\Theta_3H$. Die aus dem α-Cymol des Römisch-Kümmelöls entstehende Sulfosäure wurde von Gerhardt und Cahours zuerst dargestellt und von Sieveking näher untersucht.

Das Natronsalz bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, seideglänzende Nadeln: $\Theta_{10}H_{13}.S\Theta_3Na + 2^1/_2H_2\Theta$, die erst bei 170° wasserfrei werden. Das Barytsalz: $(\Theta_{10}H_{13}.S\Theta_3)_2\overset{''}{Ba} + 3\,H_2\Theta$ scheidet sich aus sehr concentrirter Lösung in Form rhombischer, perlmutterglänzender Blättchen ab, es wird bei 170° wasserfrei. Das Kalksalz ist dem Barytsalz sehr ähnlich; es enthält ebenfalls 3 Mol. Krystallwasser. Das Kupfersalz bildet hellgrüne, seideglänzende Krystalle. Das Silbersalz ist schwer krystallisirbar, das Bleisalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden. (Sieveking).

β-Cymolsulfosäure**): $\Theta_{10}H_{13}.S\Theta_3H$. Das aus Campher dargestellte β-Cymol erzeugt, nach Delalande's Versuchen, eine Sulfosäure, welche beim Verdunsten über Schwefelsäure kleine, zerfliessliche Krystalle bildet.

Ihr Barytsalz ist: $(\Theta_{10}H_{13}.S\Theta_3)_2\overset{''}{Ba} + 4\,H_2\Theta$, es stellt krystallinische Blättchen dar. Das Bleisalz: $(\Theta_{10}H_{13}.S\Theta_3)_2\overset{''}{Pb} + 4H_2\Theta$ wird aus heisser, wässriger Lösung als perlmutterglänzende Blättchen erhalten; es wird bei 120° wasserfrei.

Sulfoderivate des Amylbenzols.

Die Amylbenzolsulfosäure: $\Theta_{11}H_{15}.S\Theta_3H = \Theta_6H_4(\Theta_5H_{11}).S\Theta_3H$ wurde von Fittig und Tollens***) aus synthetisch bereitetem Amylbenzol dargestellt. Die freie Säure bildet eine krystallinische, an feuchter Luft zerfliessliche Masse. 1935.

Das Kalisalz: $\Theta_{10}H_{15}.S\Theta_3K + H_2\Theta$ ist strahlig krystallinisch, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das Natronsalz krystallisirt schlecht. Das Barytsalz krystallisirt mit bemerkenswerther Leichtigkeit in langen, seideglänzenden Nadeln; es ist in heissem Wasser löslich, wird aber von kaltem Wasser so wenig gelöst, dass selbst verdünnte Lösungen der Säure auf Zusatz von Chlorbaryum nach kurzer Zeit schöne Nadeln abscheiden. Das Kalksalz wird nur aus concentrirten Lösungen gefällt; aus warmer Lösung erhält man glänzende Krystallschuppen. Das Silbersalz krystallisirt aus heissem Wasser in grossen glänzenden Nadeln; es ist so unlöslich, dass selbst die verdünnte Lösung der Säure von Silbersalzen gefällt wird.

Sulfosäuren der Phenole.

Es wurde früher bereits erwähnt (§. 1774.), dass die Monoxyl- 1936.

---

*) Gerhardt u. Cahours, Ann. Chem. Pharm. XXXVIII. 104. Sieveking, ibid. CVI. 260.

**) Delalande, ibid. XXXVIII. 342.

***) ibid. CXXXI. 315.

derivate des Benzols und der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe, in derselben Weise wie diese Kohlenwasserstoffe selbst, Sulfosäuren zu erzeugen im Stande sind. Man hat bis jetzt nur ein oder zwei Wasserstoffatome der Phenole durch den Schwefelsäurerest SO_3H ersetzen können, und man hat so Monosulfosäuren und Disulfosäuren erhalten. Z. B.:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\SO_3H\end{matrix}\right. \qquad C_6H_3\left\{\begin{matrix}OH\\SO_3H\\SO_3H\end{matrix}\right.$$

Phenolmonosulfosäure. Phenoldisulfosäure.

Der chemische Charakter dieser Verbindungen ergiebt sich leicht aus der eben mitgetheilten Ansicht über ihre Constitution. Sie sind wohlcharakterisirte, und sogar energische Säuren, weil sie den von der Schwefelsäure herrührenden Rest SO_3H enthalten. Sie zeigen andrerseits, bis zu einem gewissen Grade, die für das Phenol charakteristischen Eigenschaften; der Wasserstoff der Hydroxylgruppe kann also durch Metalle und auch durch Radicale vertreten werden, und der vom Benzolkern noch vorhandene Wasserstoff ist in geeigneten Bedingungen der Substitution fähig.

Monosulfosäuren.

1937. Es braucht kaum noch besonders erwähnt zu werden, dass für die vom Phenol sich herleitende Monosulfosäure drei verschiedene Modificationen möglich sind, die sich den §. 1784 zusammengestellten drei Reihen von Biderivaten des Benzols anschliessen.

Man kennt bis jetzt, mit Sicherheit, zwei dieser Modificationen. Beide entstehen bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol. Die eine entspricht, wie sich dies aus ihrem Verhalten gegen schmelzendes Kali ergiebt, dem Resorcin, die andre dem Brenzcatechin. Die erstere gehört demnach der Parareihe an, und mag als Phenolparasulfosäure bezeichnet werden; die dem Brenzcatechin entsprechende, der Metareihe zugehörige Modification, ist hier als Phenolmetasulfosäure beschrieben.

Eine mit diesen beiden Sulfosäuren gleichzusammengesetzte Verbindung bildet sich bei Zersetzung der aus Amidobenzolsulfosäure entstehenden Diazobenzolsulfosäure (§. 1921.) durch siedendes Wasser. Es ist bis jetzt nicht ermittelt, ob die so dargestellte, nur sehr unvollständig untersuchte Phenolsulfosäure mit einer der aus Phenol entstehenden identisch ist, oder ob sie vielleicht die dritte Modification darstellt.

Chemischer Charakter. Die Phenolparasulfosäure und die Phenolmetasulfosäure besitzen beide genau den Charakter, welcher durch die ihnen gemeinsame rationelle Formel ausgedrückt wird.

Sie sind zunächst starke einbasische Säuren, weil sie einmal den von der Schwefelsäure herrührenden Rest $\mathrm{SO_3H}$ enthalten.

Sie können ausserdem Salze erzeugen, in welchen eine grössere Menge von Metall enthalten ist, weil auch der der Hydroxylgruppe zugehörige Wasserstoff, gerade wie in dem Phenol selbst, durch Metalle ersetzt werden kann.

Man kann weiter den der Hydroxylgruppe zugehörigen Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten; also Verbindungen darstellen, die zu den Phenolsulfosäuren, aus welchen sie gebildet werden, in derselben Beziehung stehen, wie die Anisole (Phenoläther) zu dem Phenol. Z. B.:

$\mathrm{C_6H_5 . OH}$	$\mathrm{C_6H_5 . O(CH_3)}$
Phenol.	Phenolmethyläther. (Anisol.)
$\mathrm{C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\SO_3H\end{matrix}\right.}$	$\mathrm{C_6H_4\left\{\begin{matrix}O(CH_3)\\SO_3H\end{matrix}\right.}$
Phenolsulfosäure.	Methylphenolsulfosäure. (Anisolsulfosäure.)

Der vom Benzolkern noch vorhandene Wasserstoff muss endlich durch Haloide oder auch durch die Nitrogruppe vertretbar sein. Derartige substituirte Sulfosäuren können z. B. dadurch bereitet werden, dass man ein Substitutionsderivat des Phenols durch Einwirkung von Schwefelsäure in eine Sulfosäure umwandelt. Einzelne dieser substituirten Phenolsulfosäuren sind für die Theorie insofern von Interesse, als sie auf die Constitution der Phenolsulfosäure selbst ein helles Licht werfen. Es gilt dies namentlich von den Nitrophenolsulfosäuren. Da nämlich das Nitrophenol, veranlasst durch die in ihm enthaltene Nitrogruppe, seinen Hydroxylwasserstoff mit Leichtigkeit gegen Metalle austauscht, so muss die aus ihm entstehende Nitrophenolmonosulfosäure das Verhalten einer zweibasischen Säure zeigen; vgl. §. 1939.

Ein bemerkenswerthes Verhalten zeigen die beiden Phenolmonosulfosäuren, wie Kekulé vor Kurzem gefunden hat, gegen schmelzendes Kalihydrat. Geradeso wie die aus Benzol entstehende Benzolsulfosäure beim Schmelzen mit Kalihydrat Phenol (Monoxylbenzol) und schwefligsaures Kali erzeugt:

$$\underset{\text{Benzolsulfosäure.}}{\mathrm{C_6H_5 . SO_3H}} + \mathrm{OHK} = \underset{\text{Phenol.}}{\mathrm{C_6H_5 . OH}} + \mathrm{SO_3HK}$$

so liefern die aus Phenol erhaltenen Phenolmonosulfosäuren beim Schmelzen mit Kalihydrat Bihydroxylbenzol und schwefligsaures Kali.

$$\underset{\text{Phenolmonosulfosäure.}}{\mathrm{C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\SO_3H\end{matrix}\right.}} + \mathrm{OHK} = \underset{\text{Bihydroxylbenzol.}}{\mathrm{C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}} + \mathrm{SO_3HK}$$

In beiden Fällen wird der Schwefelsäurerest SO_2H gegen den Wasserrest OH ausgetauscht.

Die beiden Modificationen der Phenolmonosulfosäure müssen natürlich zur Bildung zweier Modificationen des Bihydroxylbenzols Veranlassung geben. Es wurde oben bereits erwähnt, dass aus der Phenolparasulfosäure Resorcin erhalten wird, während die Phenolmetasulfosäure Brenzcatechin erzeugt.

Es wurde früher schon erörtert (§. 1886), dass das Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenol bisher allgemein als der saure Phenyläther der Schwefelsäure angesehen und den aus den gewöhnlichen Alkoholen entstehenden Aetherarten der Schwefelsäure, z. B. der Aethylschwefelsäure, an die Seite gestellt wurde. Die neueren Versuche von Kekulé haben zunächst gezeigt, dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol zwei isomere Säuren gebildet werden; sie beweisen ausserdem, dass keine dieser Säuren eine Aetherart der Schwefelsäure ist, dass vielmehr beide als den Substitutionsproducten analoge Sulfoderivate angesehen werden müssen.

Es ergiebt sich dies aus dem was oben über den chemischen Charakter der Phenolmonosulfosäuren angegeben wurde; und besonders aus folgenden Thatsachen.

Beide Modificationen der Phenolmonosulfosäuren können mit Wasser oder wässrigen Alkalien gekocht werden ohne bemerkbare Zersetzung zu erleiden; erst beim Schmelzen mit Kalihydrat tritt Zersetzung ein. Dabei werden indessen nicht Phenol und Schwefelsäure gebildet — wie dies von der wahren Phenylschwefelsäure hätte erwartet werden dürfen — es entsteht vielmehr, neben schwefliger Säure, ein Bihydroxylderivat des Benzols.

Durch Einführung von Alkoholradicalen in die Phenolmonosulfosäuren entstehen ätherartige Verbindungen, die noch wohlcharakterisirte Sulfosäuren sind.

Die vom Nitrophenol sich herleitende Nitrophenolsulfosäure ist eine zweibasische Säure; der dem Schwefelsäurerest und der der Hydroxylgruppe zugehörige Wasserstoff können mit Leichtigkeit gegen Metalle ausgetauscht werden.

Was hier von den Sulfosäuren des Phenols selbst bemerkt wurde, ist natürlich, im Allgemeinen wenigstens, auch auf diejenigen Sulfosäuren anwendbar, welche sich von den mit dem wahren Phenol homologen Substanzen ableiten. Derartige Sulfosäuren sind indessen bis jetzt verhältnissmässig wenig untersucht.

1938. Phenolmonosulfosäuren: $C_6H_4.OH.SO_3H$. Das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol wurde zuerst von Laurent *) und später von Freund **) untersucht; Laurent ermittelte seine Zusammensetzung und schrieb ihm eine der Aethylschwefelsäure analoge Constitution zu; Freund untersuchte namentlich die Salze der Säure genauer und unterwarf die freie Säure der trocknen Destillation. In neuester

*) Laurent, Journ. f. pract. Chem. XXV. 408.

**) Freund, Ann. Chem. Pharm CXX. 85.

Zeit hat Kekulé *) dargethan, dass durch Behandlung von Phenol mit Schwefelsäure keine der Aethylschwefelsäure analoge Phenylschwefelsäure erhalten wird, dass vielmehr zwei verschiedene Sulfosäuren entstehen, die als Phenolparasulfosäure und Phenolmetasulfosäure bezeichnet werden.

Im Folgenden werden zunächst die auf die reinen Säuren bezüglichen Angaben zusammengestellt, und dann die Resultate der früheren Untersuchungen, welche sich auf die nicht getrennten Gemische beziehen, sowie die wenigen Angaben über die von Schmitt aus Diazobenzolsulfosäure dargestellte Phenolsulfosäure beigefügt.

Darstellung. Man vermischt gleiche Theile Phenol und Schwefelsäure, erwärmt die Masse kurze Zeit im Wasserbade, löst die nach einigen Tagen entstandene Krystallmasse in Wasser, entfernt aus der Lösung die freie Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt oder kohlensaures Bleioxyd und verwandelt in Salze. Zur Trennung der beiden Säuren können die in Löslichkeit und sonstigen Eigenschaften stark verschiedenen Kalisalze benutzt werden. Eine Lösung der beiden Salze setzt Anfangs verlängerte, sechsseitige Tafeln von phenolparasulfosaurem Kali ab; aus der Mutterlauge erhält man eine gemischte Krystallisation, die neben den schwach gefärbten Tafeln des vorigen Salzes noch farblose spiessige Krystalle von phenolmetasulfosaurem Kali enthält; die letzten Mutterlaugen liefern fast nur Nadeln des letzteren Salzes. Um aus diesen Kalisalzen die Säuren wieder abzuscheiden, führt man durch Fällung mit Bleiessig in basische Bleisalze über und zersetzt diese, nach gehörigem Auswaschen, durch Schwefelwasserstoff. Durch freiwillige Verdunstung der zuvor auf dem Wasserbade eingeengten Säurelösungen erhält man die Säuren in nadelförmigen Krystallen.

Bei der Darstellung der Phenolmonosulfosäuren muss ein grösserer Ueberschuss von Schwefelsäure und allzulanges Erwärmen vermieden werden, weil sonst Phenoldisulfosäure gebildet wird, deren Anwesenheit die Reindarstellung und Trennung der phenolmonosulfosauren Salzen sehr erschwert.

Phenolparasulfosäure. Die Salze derselben sind sämmtlich leicht löslich in Wasser, die meisten werden auch von Weingeist gelöst. Sie sind im Allgemeinen schwerer löslich als die der Phenolmetasulfosäure und zeichnen sich zum Theil durch eine aussergewöhnliche Krystallisirbarkeit aus. Desshalb lässt sich auch für die Reindarstellung derselben fast immer die Trennung der Kalisalze umgehen, und man kann direct das mittelst kohlensaurem Baryt vom Schwefelsäureüberschuss befreite Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol mit der betreffenden Base neutralisiren und das Salz durch mehrmaliges Umkrystallisiren reinigen.

Das Kalisalz: $\Theta_6H_5\Theta.S\Theta_2K$ krystallisirt in verlängerten, hexagonalen Tafeln, die meist schwach gelblich gefärbt sind. Es ist wasserfrei und verträgt eine Temperatur von 180° ohne Zersetzung. Wird es in schmelzendes Kalihydrat

*) Kekulé, Zeitschr. f. Chem. 1867, 197 und unveröffentlichte Versuche.

eingetragen, so entsteht Resorcin (§. 1859) neben schwefligsaurem Kali. Das Natronsalz: $\Theta_6H_5\Theta.S\Theta_3Na + 2H_2\Theta$ stellt farblose, prismatische Krystalle dar, die das Wasser bei 100⁰ verlieren. Das Kupfersalz wird durch Zersetzung des Baryt- oder Bleisalzes mit überschüssigem Kupfervitriol, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit Alkohol erhalten und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Eine heiss gesättigte Lösung setzt beim Erkalten lange, aber verhältnissmässig dünne, blass grünblaue Prismen ab, denen die Zusammensetzung $[\Theta_6H_5\Theta.S\Theta_3]_2\overset{''}{Cu} + 6H_2\Theta$ zukommt. Beim längeren Verweilen in der Mutterlauge gehen dieselben in ein anderes Salz über, das auch durch freiwilliges Verdunsten der Lösungen erhalten wird. Dieses Salz: $[\Theta_6H_5\Theta.S\Theta_3]_2\overset{''}{Cu} + 10H_2\Theta$ hat die Farbe des Kupfervitriols und ist durch die Schönheit der Krystalle besonders charakterisirt. Das neutrale Bleisalz: $[\Theta_6H_5\Theta.S\Theta_3]\overset{''}{Pb} + 2H_2\Theta$ bildet äusserst feine, lange, zu Warzen gruppirte Nadeln von Seideglanz, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen. Ein basisches Bleisalz entsteht beim Fällen von phenolparasulfosaurem Natron mit Bleiessig. Es stellt einen weissen, in Wasser kaum löslichen Niederschlag dar. Das Silbersalz ist sehr löslich in Wasser und krystallisirt in kleinen, zu Warzen gruppirten Nadeln.

Phenolmetasulfosäure. Das Kalisalz: $\Theta_6H_5\Theta.S\Theta_3K + 2H_2\Theta$ krystallisirt in langen farblosen Spiessen, die in Wasser sehr löslich sind und die das Wasser bei 100⁰ bis 120⁰ verlieren. Es verträgt eine Temperatur von 180⁰ ohne zersetzt zu werden und liefert, mit Kalihydrat geschmolzen, Brenzcatechin (§. 1857). Das Natronsalz ist äusserst löslich und wird nur schwierig in undeutlichen Krystallen erhalten. Das Kupfersalz bildet blassgrüne Prismen. Das Bleisalz krystallisirt erst aus syrupdicker Lösung.

Nach den älteren Angaben von Freund bildet das phenylschwefelsaure Kali kleine, weisse, seideglänzende Krystalle, die ein Molecül Krystallwasser enthalten. Es zerfällt, nach Angaben von Vogel*), bei Behandlung seiner wässrigen Lösung mit Chlor, in Trichlorphenol und schwefelsaures Kali. Das Barytsalz erhielt Freund in warzenförmigen, $(\Theta_6H_5S\Theta_4)_2\overset{''}{Ba} + 3H_2\Theta$ zusammengesetzten Krystallen, die das Wasser bei 100⁰ verlieren. Durch Zersetzung des Barytsalzes mit Kupfervitriol, Einengen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist, Abdestilliren des Weingeists und Umkrystallisiren aus Wasser erhielt Freund verschiedene Kupfersalze, von denen zwei mit den oben beschriebenen Phenolparasulfosäuresalzen identisch sind. Ein drittes Salz: $(\Theta_6H_5S\Theta_4)_2\overset{''}{Cu} + 4H_2\Theta$ schied sich aus der Mutterlauge aus; es stellt grüne luftbeständige Krystalle dar, die durch Umkrystallisiren unter verschiedenen Bedingungen immer in grünen Krystallen erhalten wurden; es gehört offenbar der Phenolmetasulfosäure zu. Das Kobaltsalz: $(\Theta_6H_5S\Theta_4)_2\overset{''}{Co} + 8H_2\Theta$ bildet schöne, luftbeständige Krystalle von der Farbe des Kobaltvitriols, die das Krystallwasser erst vollständig bei 180⁰ verlieren. Das Nickelsalz: $(\Theta_6H_5S\Theta_4)_2\overset{''}{Ni} + 4H_2\Theta$ wurde in smaragdgrünen, luftbeständigen Krystallen erhalten.

Die Phenylschwefelsäure erhielt Freund durch Zersetzung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff, Erhitzen der vom Schwefelkupfer getrennten Lö-

*) Jahresber. 1865. 523.

sung bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs und Einengen über Schwefelsäure. Sie stellte dann feine, weisse Nadeln dar, die sich leicht in Wasser lösen. Bei Destillation zerlegt sich die Säure in Phenol und Schwefelsäure; gleichzeitig treten schweflige Säure und Kohle auf. (Freund).

Was die von Schmitt*) durch Zersetzung der (§. 1921) beschriebenen Diazobenzolsulfosäure erhaltene Phenolsulfosäure betrifft, so liegen darüber nur sehr unvollständige Angaben vor. Schmitt erhielt dieselbe durch Zersetzung der genannten Diazoverbindung durch kochendes Wasser:

$$\underset{\text{Diazobenzolsulfosäure.}}{C_6H_4N_2SO_3} + H_2O = \underset{\text{Phenolsulfosäure.}}{C_6H_6SO_4} + 2N.$$

Die Säure konnte nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden, und die Salze wurden meist nur durch starkes Eindampfen in der Form krystallinischer Rückstände dargestellt.

1939. Substitutionsderivate der Phenolsulfosäuren. Wenn in den eben abgehandelten Phenolsulfosäuren der vom Benzolkern noch vorhandene Wasserstoff ganz oder theilweise durch Chlor, Brom, Jod oder die Nitrogruppe vertreten wird, so entstehen Substitutionsproducte dieser Säuren. Derartige Verbindungen sind bis jetzt nur sehr wenige dargestellt und noch weniger genauer untersucht.

Für Darstellung solcher substituirter Sulfosäuren bieten sich im Allgemeinen zwei verschiedene Wege, nämlich directe Substitution der Sulfosäure, und Einführung der Gruppe SO_3H in substituirte Phenole. Der erste Weg ist bis jetzt kaum versucht. Vogel beobachtete, dass bei Einwirkung von Chlor auf phenolsulfosaures Kali Trichlorphenol und schwefelsaures Kali gebildet werden; es ist indessen kaum zweifelhaft, dass auch so unter geeigneten Bedingungen Substitutionsproducte erhalten werden können. Nach der zweiten Methode hat Kekulé substituirte Sulfosäuren dargestellt, welche die Nitrogruppe enthalten. Voraussichtlich werden sich so auch Chlor, Brom und Jod enthaltende Phenolsulfosäuren erzeugen lassen, bis jetzt sind indessen in dieser Richtung kaum Versuche angestellt.

Trichlorphenol löst sich beim Erwärmen in rauchender Schwefelsäure; die Lösung erstarrt beim Erkalten zur Krystallmasse. Von englischer Schwefelsäure scheint Trichlorphenol nicht angegriffen zu werden, insofern Piria dasselbe darstellt, indem er Chlor auf Saligenin einwirken lässt, und dann über Schwefelsäurehydrat destillirt.

Es braucht kaum noch besonders darauf aufmerksam gemacht zu werden, dass Substitutionsproducte von Phenolsulfosäuren sich auch noch

*) Ann. Chem. Pharm. CXX. 148.

durch andere Reactionen darstellen lassen. Man kann z. B. von einer amidirten Benzolsulfosäure ausgehen, mit dieser Substitution vornehmen, dann diazotiren und durch Wasser zersetzen. Auf diese Weise hat z. B. Schmitt eine Bibromphenolsulfosäure dargestellt.

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich, dass bis jetzt nur zwei hierher gehörige Verbindungen genauer bekannt sind. Es sind die eben erwähnte Bibromphenolsulfosäure und die von Kekulé aus Nitrophenol dargestellte Nitrophenolsulfosäure. Für einige andere ist die Bildung beobachtet. So liefert auch das Orthonitrophenol und das Binitrophenol bei Behandlung mit rauchender Schwefelsäure Sulfoderivate. (Kekulé).

Was den chemischen Charakter dieser substituirten Sulfosäuren betrifft, so setzt sich derselbe aus dem Verhalten der normalen Sulfosäuren und den Eigenschaften der Phenolsubstitutionsproducte zusammen. Die substituirten Sulfosäuren unterscheiden sich von den normalen Sulfosäuren hauptsächlich dadurch, dass in ihnen, ganz wie in den substituirten Phenolen selbst, der dem Hydroxyl zugehörige Wasserstoff mit grösserer Leichtigkeit unter Bildung gut charakterisirter Salze, durch Metalle vertreten werden kann, so dass 2 Reihen von Salzen existiren; solche, in denen nur der der Gruppe SO_3H zugehörige Wasserstoff diese Vertretung erfahren hat, und solche, in denen auch der Wasserstoff des Hydroxyls durch Metalle ersetzt ist. Salzartige Verbindungen, die nur den der Hydroxylgruppe zugehörigen Wasserstoff vertreten enthalten, sind bis jetzt nicht dargestellt. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass für die substituirten Modificationen der Sulfoderivate, welche die Nitrogruppe enthalten, wieder alle die Umwandlungen möglich sind, deren die nitrirten Phenole fähig sind, wie z. B. Amidiren, Diazotiren etc.

1940. Dibromphenolsulfosäure, (Oxybibromphenylschwefelsäure): $C_6H_2Br_2.SO_3H.OH$. Schmitt *) erhielt diese Verbindung durch Zersetzung der §. 1921 beschriebenen Diazodibrombenzolsulfosäure durch siedendes Wasser. Die so entstehende saure Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Man erhält so das Ammoniaksalz der Säure als schwach gelbliche, strahlig krystallinische Masse. Durch Fällen einer ziemlich concentrirten wässrigen Lösung mit Chlorbaryum gewinnt man das Barytsalz: $(C_6H_2Br_2OHSO_3)_2\overset{''}{Ba}$, das durch Umkrystallisiren aus Wasser in weissen Nadeln erhalten wird. Andere Salze sind bis jetzt nicht dargestellt, und auch über die freie Säure fehlen weitere Angaben.

Nitrophenolsulfosäure **): $C_6H_4NO_2.SO_3H.OH$. Entsteht bei

*) Ann. Chem. Pharm. CXX. 161.

**) Kekulé, unveröffentlichte Versuche.

Behandlung von Nitrophenol (§. 1795 mit rauchender Schwefelsäure. (Kekulé).

Darstellung. Man übergiesst gepulvertes Nitrophenol mit schwach überschüssiger rauchender Schwefelsäure, lässt unter öfterem Umschütteln einige Tage einwirken, und vollendet die Reaction durch gelindes Erwärmen. Wird die Mischung gleich Anfangs auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt unter heftiger Reaction Zersetzung ein. Das Product der Einwirkung wird in kochendem Wasser gelöst, und von dem beim Erkalten ausgeschiedenen Nitrophenol abfiltrirt. Wird diese Flüssigkeit, unter Kochen, mit kohlensaurem Baryt oder Blei neutralisirt, so entsteht zunächst eine blassgelbe Lösung der sauren Salze. Fährt man mit dem Eintragen der kohlensauren Salze fort, so wird die Lösung tiefgoldgelb, und es scheiden sich selbst in siedendem Wasser nur sehr wenig lösliche Salze aus, welche zwei Aeq. Metall enthalten. Man hört daher zweckmässig mit dem Eintragen der kohlensauren Salze auf, sobald die Lösung dunkler gelb zu werden beginnt, oder auch sobald die noch vorhandene Schwefelsäure ausgefällt ist. Man entfernt das gelöste Blei, oder den gelösten Baryt durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure und stellt aus der filtrirten Flüssigkeit direct Salze dar.

Die Nitrophenolsulfosäure ist krystallisirbar. Sie stellt blassgelbe, flache wasserhaltige Nadeln oder Prismen dar, die sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether weniger lösen. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, von denen einige durch grosse Schönheit ausgezeichnet sind. Die Salze mit ein Aeq. Metall sind meist blassgelb; die mit zwei Aeq. Metall dunkelgelb oder orangeroth.

Das Bikaliumsalz: $\text{Ꝋ}_6H_3(N\text{Ꝋ}_2).\text{Ꝋ}K.S\text{Ꝋ}_3K + 2H_2\text{Ꝋ}$ entsteht beim Sättigen der Säure mit Kali oder kohlensaurem Kali. Es stellt gelbe, in Wasser und in Alkohol lösliche Nadeln dar, die ihr Krystallwasser bei 120°—130° verlieren. Das Monokaliumsalz: $\text{Ꝋ}_6H_3(N\text{Ꝋ}_2).\text{Ꝋ}H.S\text{Ꝋ}_3K$ wird aus dem Bikaliumsalz durch Zusatz von Essigsäure erhalten; es bildet blassgelbe, büschelförmig vereinigte, seideglänzende Nadeln. Das Binatriumsalz: $\text{Ꝋ}_6H_3(N\text{Ꝋ}_2).\text{Ꝋ}Na.S\text{Ꝋ}_3Na + 3H_2\text{Ꝋ}$ bildet grosse, prismatische Krystalle, von tief orangerother Farbe und hohem Glasglanz. Setzt man zur wässrigen Lösung dieses Salzes Essigsäure oder auch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure (selbst im Ueberschuss), so scheidet sich das in Wasser weit weniger lösliche Mononatriumsalz in blassgelben Krystallen aus. Die neutralen und die sauren Salze von Baryt, Kalk, Blei etc. können durch Fällung dargestellt werden; sie sind sämmtlich aus heissem Wasser krystallisirbar, zum Theil aber sehr wenig löslich.

Phenoldisulfosäure*): $\text{Ꝋ}_6H_3(S\text{Ꝋ}_3H)_2.\text{Ꝋ}H$. Wenn im Phenol zwei der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch den Schwefelsäurerest $S\text{Ꝋ}_3H$ vertreten werden, so entsteht die Phenoldisulfosäure. Nach den früher entwickelten Ansichten über Isomerie sind 6 solcher 1941.

*) Kekulé und Leverkus, Zeitschr. f. Chem. 1866. 693; Griess, Ann. Chem. Pharm. CXXXVII. 69.

1943. **Anisolsulfosäure.** Cahours *) erhielt diese, noch sehr unvollständig untersuchte Verbindung durch Auflösen von Anisol in Schwefelsäure, oder, gleichzeitig neben Sulfanisolid, beim Einleiten der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in kalt gehaltenes Anisol.

Darstellung. Anisol erwärmt sich beim Vermischen mit dem gleichen Gewichte englischer Schwefelsäure, und löst sich nach einiger Zeit klar darin auf. Man löst in Wasser, entfernt etwa unzersetzt gebliebenes Anisol, neutralisirt die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt und verdampft das Filtrat zur Krystallisation (Cahours). Das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Anisol erstarrt nach einigen Tagen krystallinisch (Kekulé).

Die Anisolsulfosäure ist krystallisirbar (Kekulé). Ihre Salze sind nur sehr wenig untersucht; sie sind in Wasser und Alkohol löslich. Das Barytsalz entspricht der Formel: $[\Theta_6H_4.\Theta(\Theta H_3).S\Theta_3]_2\overset{''}{Ba}$ (Cahours). Das Kalisalz: $\Theta_6H_4.\Theta(\Theta H_3).S\Theta_3K$ ist in Wasser sehr löslich, es krystallisirt leicht aus heissem Alkohol, das Bleisalz: $[\Theta_6H_4.\Theta(\Theta H_3).S\Theta_3]_2\overset{''}{Pb} + 2H_2\Theta$ bildet feine, zu Warzen vereinigte Nadeln, die in Wasser sehr löslich sind (Kekulé).

Sulfanisolid **): $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_4.\Theta(\Theta H_3)\\ \Theta_6H_4.\Theta(\Theta H_3)\end{matrix}\right\} S\Theta_2$. Leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in abgekühltes Anisol, so verdickt sich dieses und scheidet auf Zusatz von Wasser neben unverändertem Anisol weisse Nadeln von Sulfanisolid aus, während Anisolsulfosäure in Lösung geht. Durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es rein. Es stellt feine, silberglänzende Nadeln dar; beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man es in grossen, prismatischen Krystallen. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen schmilzt es, in höherer Temperatur sublimirt es. Von concentrirter Schwefelsäure wird es unter Bildung von Anisolsulfosäure gelöst.

Auf synthetischem Weg sind folgende Verbindungen dargestellt:

1944. **Anisolparasulfosäure und Anisolmetasulfosäure** ***). Die §. 1938 beschriebenen Phenolsulfosäuren gehen beim Erhitzen mit Jodmethyl und überschüssigem Kali in die entsprechenden Anisolderivate über (Kekulé).

Das Product der Einwirkung wird mit starkem Alkohol extrahirt, von etwas Jod durch kohlensaures Silber befreit, und schliesslich wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

---

*) Ann. Chem. Pharm. LII. 331; LXXIV. 311.

**) Ann. Chem. Pharm. LXXIV. 311.

***) Kekulé, Zeitschr. f. Chem. 1867 200.

Die so erhaltenen Kalisalze der beiden Säuren sind sich äusserst ähnlich; sie krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten in flachen Nadeln, die sehr leicht in Wasser und auch in Alkohol löslich sind. Das Anisolmetasulfosaure Kali ist am löslichsten.

Zwei entsprechende Aethoxybenzolsulfosäuren entstehen in gleicher Weise bei Anwendung von Jodäthyl, sie sind den vorigen Verbindungen sehr ähnlich, nur lösen sie sich etwas schwerer in Wasser.

Das äthylphenolmetasulfosaure Kali unterscheidet sich vom äthylphenolparasulfosauren Kali durch eine beträchtlich grössere Löslichkeit in Alkohol. Das erstere Salz krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, das zweite in flachen Nadeln.

1945. Anisoldisulfosäure *): $\Theta_6H_3(S\Theta_3H)_2.\Theta\Theta H_3$. Diese Säure, welche zur Phenoldisulfosäure in derselben Beziehung steht, wie das Anisol zum Phenol, bildet sich bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Anisol oder Anissäure. Voraussichtlich wird sie sich auch durch Aetherificirung der §. 1941 beschriebenen Phenoldisulfosäure darstellen lassen. Die Bildung aus Anissäure ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass diese Säure leicht in Anisol und Kohlensäure zerfällt.

Darstellung. Man erwärmt Anisol mit überschüssiger Schwefelsäure, oder man erhitzt ein dickflüssiges Gemisch von Anissäure mit rauchender Schwefelsäure auf 140°, steigert die Temperatur allmälig bis 200°, löst in Wasser und sättigt mit kohlensaurem Bleioxyd, verdampft die Lösung des Bleisalzes im Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand wieder in möglichst wenig Wasser und versetzt diese Lösung mit starkem Weingeist. Man reinigt das Bleisalz durch Auswaschen mit Weingeist und zerlegt es in wässriger Lösung durch Schwefelwasserstoff. Die so dargestellte Säure konnte nicht krystallisirt erhalten werden, da sie sich beim Kochen ihrer wässrigen Lösung zersetzt.

Das Barytsalz: $\Theta_6H_3(S\Theta_3)_2\overset{\prime\prime}{Ba}.\Theta\Theta H_3 + H_2\Theta$ bildet farblose Krystallkörner, die das Krystallwasser erst gegen 175° verlieren.

1946. Ueber Sulfosäuren der mit dem Phenol homologen Substanzen liegen nur sehr wenige Angaben vor.

Kresolsulfosäure **): $\Theta_7H_6(\Theta H).S\Theta_3H$. Entsteht beim Auflösen von Kresol (§. 1832) in concentrirter Schwefelsäure. Die Einwirkung ist nach 24stündigem Erwärmen auf 60° beendet.

Durch Neutralisiren des in Wasser gelösten Productes mit kohlensaurem Baryt und Einengen im leeren Raume wird ein leicht zersetzbares, amorphes Barytsalz $(\Theta_7H_7S\Theta_4)_2\overset{\prime\prime}{Ba}$ erhalten. Das Bleisalz entsteht beim Sättigen der

*) Zervas, Ann. Chem. Pharm. CIII. 342.
**) Duclos, Ann. Chem. Pharm. CIX. 139.

freien Säure mit frisch gefälltem kohlensaurem Blei und bildet nach dem Verdunsten einen farblosen Syrup, der bei 100° zur amorphen Masse eintrocknet. Es entspricht der Formel $(\Theta_7H_7S\Theta_4)_2\overset{\prime\prime}{Pb}$ und zersetzt sich erst bei 140° (Duclos).

Kresoldisulfosäure *): $\Theta_7H_5(\Theta H).2S\Theta_3H$. Als Kresoldisulfosäure ist offenbar die von Griess beim Erwärmen von schwefelsaurem Diazotoluol mit concentrirter Schwefelsäure entstehende Sulfosäure anzusehen; die von Griess als Disulfotoluylensäure bezeichnet wird. Das Barytsalz dieser Säure bildet weisse Nadeln, von der Zusammensetzung: $\Theta_7H_6S_2\Theta_7\overset{\prime\prime}{Ba}$.

1947. Thymolsulfosäure **): $\Theta_{10}H_{12}(\Theta H).S\Theta_3H$. Wurde 1856 von Haines und gleichzeitig von Stenhouse durch Behandlung von Thymol (§. 1835) mit erwärmter, concentrirter Schwefelsäure als farblose Krystallmasse erhalten. Nach Angaben von Lallemand haben diese Krystalle die Zusammensetzung $\Theta_{10}H_{14}S\Theta_4 + H_2\Theta$. Die durch Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Bleioxyd entstehenden Salze sind löslich und gut krystallisirbar und entsprechen den Formeln: $(\Theta_{10}H_{13}S\Theta_4)_2\overset{\prime\prime}{Ba}$ und $(\Theta_{10}H_{13}S\Theta_4)_2\overset{\prime\prime}{Pb}$.

Nach Versuchen desselben Chemikers entsteht beim Erhitzen von Thymol mit concentrirter Schwefelsäure auf 240° unter Entwicklung von schwefliger Säure eine andere Sulfosäure in Form eines zähen Rückstandes, dessen wässrige Lösung beim Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt ein in Wasser lösliches Barytsalz liefert, dem Lallemand, zufolge einer Barytbestimmung, die Formel $(\Theta_{10}H_{11}S\Theta_4)_2\overset{\prime\prime}{Ba}$ zuschreibt.

Sulfacetothyminsäure ***) Eine Lösung von Thymol in Eisessig liefert, nach Lallemand, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, der etwas rauchende Schwefelsäure zugesetzt ist, eine nach der Formel $\Theta_{12}H_{16}S\Theta_5$ zusammengesetzte Sulfosäure, die als Sulfacetothyminsäure bezeichnet wird. Diese Säure scheidet sich beim Erkalten in violeten Krystallen aus, denen, nach Entfernung der Mutterlauge durch Abtropfen auf einem porösen Stein, die Formel $\Theta_{12}H_{16}S\Theta_5 + 2H\Theta$ zukommt. Die Salze der Säure werden als löslich und gut krystallisirbar beschrieben; sie verlieren bei 110° das Krystallwasser ohne Zersetzung. Beim Kochen und raschen Einengen ihrer wässrigen Lösungen zerfallen sie unter Freiwerden von Essigsäure. Die Zusammensetzung des bei 110° getrockneten Barytsalzes ist, nach Lallemand. $(\Theta_{12}H_{15}S\Theta_5)_2\overset{\prime\prime}{Ba}$.

Die Säure kann als Thymolsulfosäure angesehen werden, in welcher der dem Hydroxyl zugehörige Wasserstoff durch Acetyl vertreten ist: $\Theta_{10}H_{12}.\Theta(\Theta_2H_3\Theta).S\Theta_3H$. Sie entspricht also der Anisolsulfosäure, etc.

---

*) Griess, Philosophical Transactions. Part. III. 1864. pg. 715.

**) Haines, Jahresber. 1856. 623. — Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. XCVIII. 307. — Lallemand, ibid. CII. 119.

***) Lallemand l. c.

Sulfosäuren der Bihydroxylderivate.

1948. Aus den Bihydroxylderivaten des Benzols und aus den homologen Verbindungen entstehen bei Einwirkung von Schwefelsäure ebenfalls Sulfoderivate. Derartige Substanzen sind bis jetzt sehr wenig untersucht. Das Wenige, was über die aus Resorcin und aus Orcin entstehenden Sulfosäuren bekannt ist, wird §. 1958 zusammengestellt. Hier mögen zunächst die vom Hydrochinon sich ableitenden Sulfosäuren und einige an sie sich anschliessende Körper abgehandelt werden.

Sulfosäuren aus Hydrochinon, etc.

1949. Aus dem Hydrochinon selbst sind zwei Sulfosäuren dargestellt worden, die wenig untersucht sind und deren Formeln wohl kaum als mit Sicherheit festgestellt angesehen werden können. Die eine erhielt Hesse bei Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Hydrochinon; er bezeichnet sie als Sulfobihydrochinonsäure; die andere bereitet er mittelst Schwefelsäureanhydrid, und nennt sie Disulfobihydrochinonsäure. Er giebt für die Salze dieser Säuren die Formeln:

Sulfobihydrochinosäure: $\Theta_{12}H_{15}MS\Theta_4$

Disulfobihydrochinonsäure: $\Theta_{12}H_{13}MS_2\Theta_{11}$ (bei 170°.)

Hesse betrachtet beide Substanzen als Sulfosäuren, die sich von einem verdoppelten Hydrochinon ableiten; er giebt die Bildungsgleichungen:

$$2\Theta_6H_6\Theta_2 + S\Theta_3 + 2H_2\Theta = \Theta_{12}H_{16}S\Theta_9 \quad \text{Sulfobihydrochinonsäure}$$

$$2\Theta_6H_6\Theta_2 + 2S\Theta_3 + H_2\Theta = \Theta_{12}H_{14}S_2\Theta_{11} \quad \text{Disulfobihydrochinonsäure.}$$

Vielleicht sind beide Säuren Sulfoderivate des Chinhydrons.

1950. Auf indirectem Weg sind verschiedene Sulfosäuren des Hydrochinons erhalten worden, die sowohl in Bezug auf Bildung als auf Verhalten ganz besonderes Interesse darbieten.

Dem Hydrochinon am nächsten steht eine Substanz, die Hesse durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinasäure dargestellt hat; es ist die Hydrochinonbisulfosäure (Disulfohydrochinonsäure); also eine Verbindung, die sich vom Hydrochinon in der Weise herleitet, dass 2 At. H durch den Schwefelsäurerest $S\Theta_3H$ vertreten sind.

$$\Theta_6H_4\Theta_2.2S\Theta_3M = \Theta_6H_2\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\\ S\Theta_3H\\ S\Theta_3H\end{matrix}\right. \quad \text{Hydrochinonbisulfosäure.}$$

An diese Säure schliesst sich dann zunächst ein Körper an, der als ein ihr zugehöriges Chlorsubstitutionsproduct anzusehen, und demnach als Bichlorhydrochinonbisulfosäure zu bezeichnen ist. Man erhält

ihn aus Tetrachlorchinon (Chloranil) durch Einwirkung von saurem, schwefligsaurem Ammoniak oder von verdünntem saurem schwefligsaurem Kali (Hesse).

$$\Theta_6H_2Cl_2\Theta_2.2S\Theta_3M = \Theta_6Cl_2\left\{\begin{array}{l}\Theta H\\ \Theta H\\ S\Theta_3H\\ S\Theta_3H\end{array}\right. \quad \text{Bichlorhydrochinonbisulfosäure.}$$

Aus dieser, oder auch direct aus Chloranil, kann dann eine Verbindung gewonnen werden, die viermal den Schwefelsäurerest $S\Theta_3H$ enthält und die folglich als Tetrasulfosäure des Hydrochinons anzusehen ist. Hesse nennt diese Säure Thiochronsäure.

$$\Theta_6H_2\Theta_2.4S\Theta_3M = \Theta_6\left\{\begin{array}{l}\Theta H\\ \Theta H\\ 4S\Theta_3H\end{array}\right. \quad \begin{array}{c}\text{Hydrochinontetrasulfosäure.}\\ \text{(Thiochronsäure)}\end{array}$$

Wird endlich die Bichlorhydrochinonbisulfosäure oder auch die Hydrochinontetrasulfosäure mit Kali, oder überhaupt einer Base behandelt, so entsteht eine neue Sulfosäure, die zweimal den Schwefelsäurerest $S\Theta_3H$ enthält, aber viermal den Wasserrest ΘH, welcher nur zweimal im Hydrochinon vorkommt. Sie ist demnach die Disulfosäure eines Tetrahydroxylderivats des Benzols.

$$\Theta_6H_4\Theta_4.2S\Theta_3M = \Theta_6\left\{\begin{array}{l}4\Theta H\\ 2S\Theta_3H\end{array}\right. \quad \begin{array}{c}\text{Tetra-oxylbenzolbisulfosäure}\\ \text{(Euthiochronsäure.)}\end{array}$$

Man kennt also vier vom Hydrochinon sich herleitende Sulfosäuren, deren Beziehungen leicht aus folgenden Formeln ersichtlich sind.

$$\Theta_6\left\{\begin{array}{l}2\Theta H\\ H_2\\ H_2\end{array}\right. \qquad \Theta_6\left\{\begin{array}{l}2\Theta H\\ Cl_2\\ Cl_2\end{array}\right.$$

Hydrochinon. — Tetrachlorhydrochinon.

$$\Theta_6\left\{\begin{array}{l}2\Theta H\\ H_2\\ 2S\Theta_3H\end{array}\right. \qquad \Theta_6\left\{\begin{array}{l}2\Theta H\\ Cl_2\\ 2S\Theta_3H\end{array}\right. \qquad \Theta_6\left\{\begin{array}{l}2\Theta H\\ 2S\Theta_3H\\ 2S\Theta_3H\end{array}\right. \qquad \Theta_6\left\{\begin{array}{l}2\Theta H\\ 2\Theta H\\ 2S\Theta_3H\end{array}\right.$$

Hydrochinonbisulfosäure. — Bichlorhydrochinonbisulfosäure. — Hydrochinontetrasulfosäure. (Thiochronsäure.) — Tetra-oxylbenzolbisulfosäure. (Euthiochronsäure.)

1951 Die Bildung der Hydrochinonbisulfosäure aus Chinasäure kann erst gelegentlich der Chinasäure besprochen werden; es genügt hier daran zu erinnern, dass aus Chinasäure leicht Hydrochinon erhalten werden kann. Die Bildung der Bichlorhydrochinonbisulfosäure und der Hydrochinontetrasulfosäure aus Tetrachlorchinon (Chloranil), und die Umwandlung der Bichlorhydrochinonbisulfosäure in Hydrochinontetrasulfosäure sind leicht verständlich. Zunächst wird das Tetrachlorchinon (Chloranil)

durch Einwirkung des schwefligsauren Salzes in Tetrachlorhydrochinon (Chlorhydranil) umgewandelt; dieses tauscht dann zwei oder vier Chloratome gegen den Schwefelsäurerest $S\Theta_3H$ aus. Das saure schwefligsaure Kali zerlegt sich also bei dieser Reaction so, dass es den mit Kalium verbundenen Rest $S\Theta_3H$ gegen Chlor auswechselt.

Man hat:

$$\Theta_6\left\{\begin{matrix}2\Theta H\\ Cl_2\\ Cl_2\end{matrix}\right. + 2\,KS\Theta_3H = 2KCl + \Theta_6\left\{\begin{matrix}2\Theta H\\ Cl_2\\ 2S\Theta_3H\end{matrix}\right.$$

Tetrachlorhydrochinon. — Bichlorhydrochinonbisulfosäure.

und ebenso:

$$\Theta_6\left\{\begin{matrix}2\Theta H\\ Cl_2\\ 2S\Theta_3H\end{matrix}\right. + 2\,KS\Theta_3H = 2KCl + \Theta_6\left\{\begin{matrix}2\Theta H\\ 2S\Theta_3H\\ 2S\Theta_3H\end{matrix}\right.$$

Bichlorhydrochinonbisulfosäure — Hydrochinontetrasulfosäure.

Oder, bei energischer Einwirkung, direct:

$$\Theta_6\left\{\begin{matrix}2\Theta H\\ Cl_2\\ Cl_2\end{matrix}\right. + 4\,KS\Theta_3H = 4KCl + \Theta_6\left\{\begin{matrix}2\Theta H\\ 2S\Theta_3H\\ 2S\Theta_3H\end{matrix}\right.$$

Tetrachlorhydrochinon. — Hydrochinon-tetrasulfosäure.

Die Bildung der Tetra-oxylbenzol-bisulfosäure (Euthiochronsäure) aus Bichlorhydrochinonbisulfosäure ist leicht verständlich; die beiden Chloratome werden gegen zwei Wasserreste ausgetauscht:

$$\Theta_6\left\{\begin{matrix}2\Theta H\\ Cl_2\\ 2S\Theta_3H\end{matrix}\right. + 2\,KH\Theta = 2KCl + \Theta_6\left\{\begin{matrix}2\Theta H\\ 2\Theta H\\ 2S\Theta_3H\end{matrix}\right.$$

Dichlorhydrochinonbisulfosäure — Tetra-oxylbenzolbisulfosäure.

Die Bildung der Tetra-oxylbenzolbisulfosäure (Euthiochronsäure) aus Hydrochinontetrasulfosäure (Thiochronsäure) erklärt sich ebenfalls in einfacher Weise. Bei Einwirkung von Kalihydrat tauscht die Hydrochinontetrasulfosäure zwei Reste $S\Theta_3H$ gegen zwei Wasserreste ΘH aus; es entsteht also wieder schwefligsaures Kali, neben einem Product, welches statt zweier Schwefelsäurereste zwei Wasserreste enthält.

$$\Theta_6\left\{\begin{matrix}2\Theta H\\ 2S\Theta_3H\\ 2S\Theta_3H\end{matrix}\right. + 2\,KH\Theta = 2\,KS\Theta_3H + \Theta_6\left\{\begin{matrix}2\Theta H\\ 2\Theta H\\ 2S\Theta_3H\end{matrix}\right.$$

Hydrochinontetrasulfosäure. — Tetra-oxylbenzol-bisulfosäure.

1952. Die hier mitgetheilten Formeln stimmen, selbst als empirische Formeln, für mehrere der erwähnten Körper nicht mit den Formeln überein, welche die Chemiker, welche über diesen Gegenstand gearbeitet haben, gebrauchen. Hesse, der diese Körper zuerst darstellte, hat nur für die Disulfohydrochinonsäure (Hydrochinonbisulfosäure) dieselbe Formel; seine Formeln der drei anderen Säuren sind von den hier mitgetheilten verschieden. Er giebt:

Disulfohydrochinonsäure	=	Hydrochinonbisulfosäure:	$\Theta_6H_4M_2S_2\Theta_8$
Disulfobichlorsalicylsäure	=	Bichlorhydrochinonbisulfosäure:	$\Theta_6H_2Cl_2M_2S_2\Theta_7$
Thiochronsäure	=	Hydrochinontetrasulfosäure:	$\Theta_5H_4K_4S_4\Theta_{14}$
Euthiochronsäure	=	Tetra-oxylbenzoldisulfosäure:	$\Theta_5HK_3S_2\Theta_8$.

In den beiden letzteren Säuren nimmt er also weniger Kohlenstoff an als in dem Chloranil, aus dem sie entstanden sind. Auf das Unwahrscheinliche dieser Annahme ist schon wiederholt aufmerksam gemacht worden, und Greiff hat bestimmt nachgewiesen, dass bei Bildung der Thiochronsäure kein Kohlenstoff austritt. Eine neue Untersuchung dieser Säuren führt ihn zu folgenden Formeln:

Bisulfohydrochinonsäure	=	Hydrochinonbisulfosäure:	$\Theta_6H_4M_2S_2\Theta_8$
Bichlorbisulfohydrochinonsäure	=	Bichlorhydrochinonbisulfosäure:	$\Theta_6H_2Cl_2M_2S_2\Theta_8$
Thiochronsäure	=	Hydrochinontetrasulfosäure:	$\Theta_6H_5K_5S_5\Theta_{18}$
Euthiochronsäure	=	Tetra-oxylbenzoldisulfosäure:	$\Theta_6H_2K_2S_2\Theta_{10}$

Man sieht, dass alle von Greiff vorgeschlagenen empirischen Formeln mit den hier gebrauchten übereinstimmen, mit Ausnahme der Formel der Thiochronsäure. Die Bildung und das Verhalten der Thiochronsäure lassen wohl kaum darüber Zweifel, dass dieser Säure wirklich die hier mitgetheilte Formel zukommt. Es mag daher nur noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass Greiff's Analysen des thiochronsauren Kali's beträchtlich von den Analysen Hesse's abweichen; ein Umstand, der hinlänglich zeigt, dass dieses Salz schwer rein zu erhalten ist; und ferner darauf, dass Greiff's Kohlenstoffbestimmungen zwar niedriger sind, als es die hier gebrauchte Formel verlangt, dass aber seine Wasserstoffbestimmungen hinlänglich, und seine Kalium- und Schwefelbestimmung genau mit dieser Formel übereinstimmen.

1953. **Sulfosäuren aus Hydrochinon.**

Sulfobihydrochinonsäure. Hesse *) erhielt diese Säure, indem er Hydrochinon in rauchender Schwefelsäure löste. Das Barytsalz bildet feine, concentrisch gruppirte Nadeln, die sich leicht in Wasser und wasserhaltigem Alkohol, wenig in absolutem Alkohol, nicht in Aether lösen. Das Salz verliert über Schwefelsäure 12—15 pCt. Wasser (etwa $3H_2\Theta$); nimmt beim Erhitzen bis 160° nicht weiter an Gewicht ab, und entspricht dann der Formel: $(\Theta_{12}H_{15}S\Theta_9)_2\overset{''}{Ba}$. Die ihm entsprechende Säure wäre also; $\Theta_{12}H_{16}S\Theta_9$. (vgl. §. 1949). Die Lösung dieses Baryt-

*) Ann. Chem. Pharm. CX. 200.

salzes wird von Eisenchlorid vorübergehend dunkelblau gefärbt, sie erzeugt mit essigsaurem Blei nach kurzer Zeit farblose Prismen, mit basisch-essigsaurem Blei weisse Flocken; sie reducirt Silbersalze.

Bisulfobihydrochinonsäure. Sie bildet sich, nach Hesse*) wenn man Hydrochinon unter einer Glocke die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid absorbiren lässt.

Das mit Wasser verdünnte Product wurde mit kohlensaurem Blei neutralisirt, die filtrirte Lösung zur Trockne eingedampft und das Bleisalz mit Alkohol ausgezogen. Die mit Schwefelwasserstoff dargestellte Säure wurde mit kohlensaurem Kali übersättigt, aus der eingedampften Masse das Kalisalz mit Alkohol ausgezogen und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Kalisalz bildet farblose, wohlausgebildete Prismen, oder concentrisch gruppirte Nadeln. Es ist in Wasser und in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol weniger löslich. Es ist wasserfrei; die Analyse entspricht annähernd der Formel: $\Theta_{12}H_{12}KS_2\Theta_{11}$ (vgl. §. 1949). Die Säure selbst ist krystallisirbar. Die Lösungen der Säure und des Kalisalzes werden von Eisenchlorid vorübergehend dunkelblau gefärbt; sie erzeugen nur mit basisch-essigsaurem Blei einen Niederschlag; sie reduciren Silbersalze.

Hydrochinonbisulfosäure: $\Theta_6H_4\Theta_2.2S\Theta_3H$. Sie entsteht, wie Hesse**) fand, bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Chinasäure. 1954.

Die Chinasäure löst sich schon in gewöhnlicher Schwefelsäure, entwickelt beim Erwärmen Kohlenoxyd, und bildet Hydrochinonbisulfosäure. Man lässt zweckmässiger zu gepulverter Chinasäure langsam rauchende Schwefelsäure zufliessen, so lange Gasentwicklung stattfindet; man erwärmt gelinde, verdünnt den braunen Syrup mit viel Wasser und stellt das Barytsalz dar.

Die Hydrochinonbisulfosäure ist nicht krystallisirt erhalten worden, sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ihre Salze sind schön krystallisirbar. Die wässrige Lösung der Säure und der Salze reducirt Silbersalze, sie wird von Eisenchlorid tief blau gefärbt; die Färbung verschwindet langsam durch Einwirkung der Luft, rasch durch Erwärmen, durch Säuren und durch viele Salze. Bei trockner Destillation des Barytsalzes sublimiren Hydrochinon und Chinhydron.

Das Kalisalz bildet farblose Prismen: $\Theta_6H_4\Theta_2.2S\Theta_3K + 1^1/_2\ H_2\Theta$, die bei 150° wasserfrei werden. Es ist in Wasser, namentlich in der Wärme, leicht, in Alkohol wenig löslich. Das sehr lösliche Ammoniaksalz bildet grosse Krystalle. Das Kalksalz: $(\Theta_6H_4\Theta_2.2(S\Theta_3)_2\overset{''}{Ca} + 8H_2\Theta$ setzt sich nach kurzer Zeit in Krystallen ab, wenn die Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorcalcium vermischt wird. Das

*) Ann. Chem. Pharm. CXIV. 301.
**) Ann. Chem. Pharm. CX. 195.

Barytsalz bildet schöne Prismen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser und selbst in heissem Alkohol wenig löslich sind. Das lufttrockne Salz: $(\Theta_6H_4\Theta_2.2S\Theta_3)_2\overset{''}{Ba} + 4H_2\Theta$ verliert $3H_2\Theta$ schon unter 90°, den Rest über 120°. Ein basisches Bleisalz: $\Theta_6H_4\Theta_2.2S\Theta_3\overset{''}{Pb}\Theta H$ scheidet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen des Barytsalzes mit neutralem essigsaurem Blei als voluminöser Niederschlag aus, der sich bald in seideglänzende, mikroskopische Krystalle umwandelt.

1955, Bichlorhydrochinon-bisulfosäure*) (Bisulfobichlorsalicylsäure von Hesse): $\Theta_6H_2Cl_2\Theta_2.2S\Theta_3H$. Sie wurde von Hesse entdeckt und nachher noch von Greiff untersucht. Sie bildet sich bei Einwirkung von saurem schwefligsaurem Ammoniak oder saurem schwefligsaurem Kali auf Tetrachlorchinon (Chloranil). Bei Anwendung von saurem schwefligsaurem Kali entsteht gleichzeitig Thiochronsäure, wenn man eine verhältnissmässig concentrirte Lösung anwendet.

Darstellung. 1) Chloranil löst sich beim Kochen leicht in einer concentrirten wässrigen Lösung von saurem schwefligsaurem Ammoniak. Beim Erkalten und namentlich bei längerem Stehen scheiden sich farblose Krystalle von bichlorhydrochinonbisulfosaurem Ammoniak ab, die durch Umkrystallisiren aus Wasser und aus Alkohol leicht rein erhalten werden (Hesse).

2) Bei Darstellung des hydrochinontetrasulfosauren Kali's (thiochronsauren Kali's), bildet sich stets gleichzeitig bichlorhydrochinonbisulfosaures Kali und zwar in reichlicher Menge, wenn die Lösung des schwefligsauren Salzes nicht concentrirt war. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt das bichlorhydrochinonbisulfosaure Kali zuerst in farblosen Blättchen und es kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser von dem leichter löslichen thiochronsauren Kali getrennt werden (Greiff). Da, umgekehrt, das bichlorhydrochinonbisulfosaure Kali in Alkohol leichter löslich ist als das hydrochinontetrasulfosaure Salz, so kann eine Trennung auch dadurch erreicht werden, dass man das Gemisch beider Salze in heissem Alkohol löst, die beim Erkalten ausfallenden Krystalle von thiochronsaurem Kali entfernt, die alkoholische Mutterlauge eindampft und das so erhaltene bichlorhydrochinonbisulfosaure Kali dann durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. (Hesse.)

Die Bichlorhydrochinonbisulfosäure ist bis jetzt nur in wässriger Lösung dargestellt. Ihre Salze sind farblos und schön krystallisirbar. Die Lösung der Säure und der Salze wird von Eisenchlorid prachtvoll indigblau gefärbt; die Farbe verschwindet durch Säuren.

Von Alkalien wird die Lösung der Bichlorhydrochinonbisulfosäure oder ihrer Salze braunroth gefärbt; die Säure wird dabei in Euthiochronsäure umgewandelt. Setzt man zu einer heissen Lösung des Kalisalzes Kalilauge oder Natronlauge, so scheidet sich direct ein gelber Niederschlag von euthiochronsaurem Kali ab. Barytwasser fällt in derselben

*) Hesse, Ann. Chem. Pharm. CXIV. 324; Greiff, Zeitschr. f. Chem. 1863. 377.

Weise euthiochronsauren Baryt; selbst Ammoniak bewirkt diese Umwandlung (Greiff).

Salze. Das bichlorhydrochinonbisulfosaure Kali: $\Theta_6H_2Cl_2\Theta_2.2SO_3K + 2H_2\Theta$, dessen Darstellung oben angegeben wurde, bildet blendend weisse, sehr leichte, irisirende Schüppchen, die sich selbst in heissen Wasser verhältnissmässig schwer lösen, und in Alkohol löslicher sind. Es verliert sein Krystallwasser schon bei 100°. Das Ammoniaksalz: $\Theta_6H_2Cl_2\Theta_2.2S\Theta_3H, H_3N + 2H_2\Theta$, in der oben angegebenen Weise dargestellt, ist dem Kalisalz in Aussehen und in Löslichkeit sehr ähnlich. Das Barytsalz scheidet sich in farblosen Prismen aus, wenn die concentrirte Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum vermischt wird; es ist in kochendem Wasser ziemlich löslich, fast unlöslich in Alkohol. Essigsaures Blei bewirkt in der Lösung des Ammoniak- oder Kalisalzes einen gelben, amorphen Niederschlag, der sich allmälig in der sauer werdenden Flüssigkeit löst; setzt man Ammoniak zu, so scheidet sich ein basisches Bleisalz als blassgelbes, amorphes Pulver aus: $\Theta_6H_2Cl_2\Theta_2.(S\Theta_3)_2\overset{''}{Pb} + 2\overset{''}{Pb}\Theta$.

Hydrochinontetrasulfosäure*), Thiochronsäure: $\Theta_6H_2\Theta_2.4S\Theta_3H$. 1956. Sie bildet sich, wie Hesse zuerst fand, bei Einwirkung saurer schwefligsaurer Alkalien auf Tetrachlorchinon (Chloranil), stets neben Bichlorhydrochinonbisulfosäure.

Darstellung. Man löst Chloranil unter Erwärmen in einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Kali. Die Flüssigkeit setzt beim Erkalten zuerst weisse Schuppen von Bichlorhydrochinonbisulfosaurem Kali, dann gelbe Krystalle von Thiochronsaurem Kali ab. Man entfernt die ersteren theilweise durch fractionirtes Krystallisiren aus Wasser, kocht dann das thiochronsaure Kali mehrmals mit verdünntem Alkohol aus, um alles bichlorhydrochinonbisulfosaure Salz zu entfernen, und krystallisirt schliesslich aus Wasser um. (Hesse). Saures schwefligsaures Natron erzeugt ebenfalls Thiochronsäure, aber das gebildete Natronsalz ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt nur aus sehr concentrirten Lösungen. (Greiff).

Die freie Hydrochinontetrasulfosäure ist nur in wässriger Lösung bekannt, sie wird schon beim Eindampfen dieser Lösung in gelinder Wärme zersetzt. Ihre Salze sind zum Theil schön krystallisirbar. Die Lösungen dieser Salze reduciren langsam Silbersalze, sie werden von Eisenchlorid intensiv braunroth gefärbt; Alkalien erzeugen ebenfalls braunrothe Färbung und führen, namentlich beim Erwärmen, die Thiochronsäure rasch in Euthiochronsäure über.

Salze. Das Thiochronsaure Kali krystallisirt aus Wasser in schwefelgelben, wohlausgebildeten Prismen: $\Theta_6H_2\Theta_2.4S\Theta_3K + 3H_2\Theta$; es ist in kochendem Wasser leicht löslich, von Alkohol wird es nicht gelöst. Seine wässrige Lösung erzeugt in neutralen Baryt- und Bleisalzen amorphe Fällungen; das bei Anwesenheit von Ammoniak gefällte Barytsalz scheint basisch zu sein.

*) Hesse, Ann. Chem. Pharm. CXIV. 313; Greiff, Zeitschr. f. Chemie 1863. 344.

1957. Tetra-oxylbenzolbisulfosäure*), Euthiochronsäure: $\Theta_6H_4\Theta_4 . 2\,S\Theta_3H = \Theta_6(\Theta H)_4 . 2\,S\Theta_3H$. Hesse erhielt diese Säure durch Einwirkung von Alkalien auf Hydrochinontetrasulfosäure (Thiochronsäure); Greiff zeigte später, dass sie in derselben Weise auch aus Bichlorhydrochinonbisulfosäure gebildet wird.

Darstellung. 1) Aus Thiochronsäure. Setzt man zu einer heissen Lösung von thiochronsaurem Kali allmälig starke Kalilauge, so wird die Flüssigkeit erst rothbraun, dann tiefgelb, und erstarrt zu einem Brei von euthiochronsaurem Kali. Man wascht mit Wasser, löst in heissem Wasser und fällt durch Kalilauge oder durch Alkohol. (Hesse). Wird statt der Kalilauge Natronlauge angewandt, so erhält man in derselben Weise euthiochronsaures Natron (Greiff). 2) Aus Bichlorhydrochinonbisulfosäure. Die Umwandlung dieser Säure in Euthiochronsäure wurde bei der Bichlorhydrochinonbisulfosäure besprochen.

Die aus dem Silbersalz dargestellte Euthiochronsäure bildet gelbe Prismen oder Blättchen, die von Wasser und Alkohol sehr leicht, von Aether kaum gelöst werden, sie scheinen 3 Mol. Krystallwasser zu enthalten. Die Lösungen sind dunkel braungelb. Die meisten Salze der Euthiochronsäure enthalten 4 Aeq. Metall; für das Kalium erhielt Hesse ausserdem ein Salz mit 3 Aeq. Metall:

$$\Theta_6\begin{cases}2\ \Theta H\\2\ \Theta K\\2\ S\Theta_3K\end{cases}\qquad\qquad \Theta_6\begin{cases}3\ \Theta H\\\Theta K\\2\ S\Theta_3K\end{cases}$$

Die Salze der Euthiochronsäure sind meist in Wasser wenig löslich, so dass die Lösung der Säure von Kali und von Natron gefällt wird. Eisenchlorid färbt die Lösung der Säure und der Salze tief rothbraun.

Salze. Das direct dargestellte Kalisalz bildet gelbe, mikroskopische Krystalle $\Theta_6(\Theta H)_2(\Theta K)_2(S\Theta_3K)_2 + 2^1/_2H_2\Theta$ es hält $1\,H_2\Theta$ bei 130° zurück; von heissem Wasser wird es leicht, von kaltem weniger, von Alkohol nicht gelöst. Setzt man zur concentrirten Lösung dieses Salzes etwas Salzsäure oder Essigsäure, so scheiden sich orangerothe Prismen aus, von der Formel: $\Theta_6(\Theta H)_3(\Theta K)(S\Theta_3K)_2$; sie können aus Wasser umkrystallisirt werden, werden aber von Kalilauge in das gelbe Salz mit 4 Kalium umgewandelt. (Hesse). Das direct dargestellte Natronsalz: $\Theta_6(\Theta H)_2(\Theta Na)_2(S\Theta_3Na)_2 + 2^1/_2H_2\Theta$ ist dem Kalisalz sehr ähnlich, aber in Wasser weniger löslich. Das Barytsalz: $\Theta_6(\Theta H)_2(\Theta_2\overset{''}{Ba})(S\Theta_3)_2\overset{''}{Ba} + 3\,H_2\Theta$ ist eine schön ockergelber, bei Anwendung heisser Lösungen krystallinischer Niederschlag. Das Silbersalz ist ebenfalls ockergelb und in Wasser unlöslich.

1958. Resorcintetrasulfosäure**). Eine Lösung von Resorcin (§.

---

*) Hesse, Ann. Chem. Pharm. CXIV. 318; Greiff, Zeitschr. f. Chem. 1863. 346.

**) Malin, Ann. Chem. Pharm. CXXXVIII. 81.

1859.) in erwärmter Schwefelsäure (4 Th. auf 1 Th. Resorcin) erstarrt beim Erkalten zum Krystallbrei. Die Krystalle werden auf einem porösen Ziegelstein im leeren Raume von dem Schwefelsäureüberschuss befreit und haben dann, nach Malin, die Zusammensetzung: $\Theta_6H_6\Theta_2$, $4S\Theta_4H_2$. Sie sind wahrscheinlich ein Hydrat der Resorcintetrasulfosäure: $\Theta_6(S\Theta_3H)_4(\Theta H)_2 + 4\ H_2\Theta$. Die Verbindung reagirt stark sauer, ist äusserst hygroskopisch und wird in wässeriger Lösung noch in sehr grosser Verdünnung durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Basen zersetzen sie rasch, und Salze konnten desshalb nicht rein erhalten werden.

Orcinbisulfosäure: $\Theta_7H_4(S\Theta_3H)_2(\Theta H)_2$ *). Entsteht beim Auflösen von Orcin in stark überschüssiger, concentrirter Schwefelsäure bei einer etwa 60°—80° betragenden Temperatur.

Das Gemisch wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, in der Kälte mit kohlensaurem Blei gesättigt und stark eingeengt. Die concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten krystallinisch; sie enthält noch viel Orcin, das durch Ausziehen mit Aether entfernt wird. Der im Aether unlösliche Rückstand wird in siedendem Wasser gelöst, in der Wärme mit kohlensaurem Blei gesättigt und siedend filtrirt. Das Filtrat trübt sich beim Erkalten und scheidet ein amorphes Pulver ab. Nach einigen Stunden bilden sich rectanguläre Blättchen von basisch orcinbisulfosaurem Blei: $\Theta_7H_4(S\Theta_3\overset{''}{Pb}\Theta H)_2(\Theta H)_2$, die durch Waschen mit kaltem Wasser von der pulverförmigen Substanz befreit werden. Sie enthalten im lufttrocknen Zustande noch $4^1/_2$ Mol. Wasser, welches sie bei 100° verlieren.

Die Krystalle sind bräunlich und haben einen hohen Perlmutterglanz. Sie lösen sich nur spurweise in siedendem Wasser, aber leicht in verdünnter Essigsäure. Die Mutterlauge dieses Salzes scheidet beim Verdunsten im Exsiccator ein weisses, sandiges Pulver ab, das nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen farblose, mikroskopische Prismen darstellt. Dieselben sind, wie es scheint, ebenfalls ein basisches Bleisalz, welches aber weniger Blei enthält. Das Barytsalz der Orcinbisulfosäure ist nur schwierig darstellbar, da seine Lösung sich beim Abdampfen bräunt. In reinem Zustande bildet es farblose, in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliche kleine Prismen. Die Lösung färbt sich mit Eisenchlorid purpurviolett.

Sulfosäuren von Trihydroxylderivaten des Benzols sind noch nicht mit Sicherheit bekannt.

Pyrogallussäure soll nach Rösing **) beim Auflösen in rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure liefern, über die keine weiteren Angaben vorliegen.

Aus Phloroglucin ist noch keine Sulfosäure dargestellt; dagegen liefert das Phloramin (§. 1879.), welches als Amidoderivat

---

*) Hesse, Ann. Chem. Pharm. CXVII. 324.

**) Rösing, Jahresber. 1857. 315.

eines Bihydroxylderivats betrachtet werden kann, beim Digeriren mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade eine Sulfosäure*), die in Krystallen erhalten werden kann. Diese Säure liefert beim Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Barytsalz, dessen wässrige Lösung durch Eisenchlorid auch bei grosser Verdünnung violett gefärbt wird.

Eine Sulfosäure entsteht endlich auch aus Phenose**) (§. 1881.) beim Auflösen in Schwefelsäurehydrat. Sie liefert ein leichtlösliches Barytsalz, dessen Lösung beim Stehen und besonders beim Abdampfen unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt zersetzt wird.

---

*) Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. CXIX. 207.
**) Carius, Ann. Chem. Pharm. CXXXVI. 331.

Derivate der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe,

entstanden durch Metamorphose der Seitenketten.

1959. In den früheren Abschnitten (§§. 1621—1958) sind diejenigen vom Benzol und den mit ihm homologen Kohlenwasserstoffen sich ableitenden aromatischen Substanzen abgehandelt worden, die aus ihren Muttersubstanzen, den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, durch Veränderung der Hauptkette entstehen, also dadurch, dass andere Elemente als Wasserstoff mit den Kohlenstoffatomen des Benzolkerns in Bindung treten. Die mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe können nun, wie §§. 1596 ff. schon erörtert wurde, noch eine weitere Kategorie von Abkömmlingen erzeugen, die, der Natur der Sache nach, aus dem Benzol selbst nicht gebildet werden können. Es können nämlich in den mit dem aromatischen Kern vereinigten kohlenstoffhaltigen Seitenketten die mannigfaltigsten Veränderungen stattfinden.

Einiges über solche durch Veränderung kohlenstoffhaltiger Seitenketten entstehende aromatische Substanzen ist §§. 1596 ff. schon mitgetheilt worden und es wurde auch dort bereits darauf aufmerksam gemacht, dass derartige aromatische Substanzen sowohl in Zusammensetzung als in Eigenschaften eine grosse Analogie mit gewissen Körpergruppen aus der Klasse der Fettkörper zeigen. Die wesentlichsten Eigenschaften der in Rede stehenden Verbindungen werden nämlich durch Umwandlungen hervorgebracht, welche in den an den Benzolkern angelagerten kohlenstoffhaltigen Seitenketten erfolgen. Diese Seitenketten aber besitzen genau dieselbe Zusammensetzung wie die charakteristischen und die Natur der einzelnen Substanzen bedingenden Gruppen der früher in der Klasse der Fettkörper abgehandelten Verbindungen. Die Zusammensetzung der kohlenstoffhaltigen Seitenketten bedingt also den wesentlichen Charakter der einzelnen Substanzen; der Benzolrest hat in der Regel nur untergeordneten Einfluss; er erscheint gewissermassen als Anhängsel.

Die in früheren Kapiteln (§§. 1596 u. ff.) in grossen Zügen mitgetheilten Betrachtungen müssen jetzt nach verschiedenen Richtungen hin weiter ausgedehnt werden.

Die mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe enthalten entweder nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette, oder sie enthalten deren mehrere. Da jedes der als Seitenketten vorhandenen Alkoholradicale für sich, und unabhängig von etwa vorhandenen anderen, gewisser Modificationen fähig ist, so ist es einleuchtend, dass aromatische Kohlenwasserstoffe mit mehreren Seitenketten eine weit grössere Anzahl und weit complicirtere Derivate erzeugen können als diejenigen aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche nur eine Seitenkette enthalten.

Im Nachfolgenden sind zunächst nur diejenigen aromatischen Substanzen besprochen, welche aus den Kohlenwasserstoffen durch Veränderung von nur einer Seitenkette entstehen, selbst wenn deren mehrere vorhanden sind.

Aromatische Substanzen,

entstanden durch Veränderung von nur einer Seitenkette.

1960. I. Die wichtigsten Veränderungen einer kohlenstoffhaltigen Seitenkette können schon bei der einfachsten, also nur ein Kohlenstoffatom enthaltenden Seitenkette, dem Methyl, stattfinden. Sie zerfallen in drei wesentlich verschiedene Kategorieen, je nachdem nur eine Verwandtschaft, oder aber zwei, oder drei Verwandtschaften dieses Kohlenstoffatoms an andere Elemente als an Wasserstoff gebunden sind.

Man bezeichnet die zahlreichen in diese drei Kategorieen gehörigen Abkömmlinge eines methylhaltigen Kohlenwasserstoffs jetzt häufig als: Monoderivate, Diderivate und Triderivate, und man kann in den in diese drei Gruppen gehörigen Substanzen die folgenden Reste oder Radicale annehmen:

einwerthiger Rest der Monoderivate . . . $C_6H_5.CH_2^-$
zweiwerthiger Rest der Diderivate . . . . $C_6H_5.CH^=$
dreiwerthiger Rest der Triderivate . . . . $C_6H_5.C^{\equiv}$

Als Hauptrepräsentanten aller in diese drei Gruppen gehörigen Verbindungen wählt man zweckmässig diejenigen Körper, in welchen die disponiblen Verwandtschaften des Restes entweder an Chlor oder an Sauerstoff gebunden sind.

Die Analogieen derartiger aromatischer Substanzen mit entsprechenden Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper treten am deutlichsten hervor, wenn man den Benzolrest: C_6H_5 (Phenyl) mit der Gruppe CH_3 (Methyl) vergleicht.

1) Monoderivate. Wenn das an den Benzolkern gebundene Kohlenstoffatom mit zwei Wasserstoffatomen verbunden bleibt und nur durch eine Verwandtschaft Chlor oder ein ähnliches Element bindet, so hat das Product

in Zusammensetzung und im Verhalten mit den Chloriden der einwerthigen Alkoholradicale aus der Klasse der Fettkörper die grösste Aehnlichkeit.

$C_6H_5.CH_2Cl$ analog: $CH_3.CH_2Cl$.
Benzylchlorid. Aethylchlorid.

Es ist wie diese des doppelten Austausches fähig, und es kann, beispielsweise, sein Chlor gegen den Wasserrest: OH austauschen; oder, wenn dieselbe Thatsache in anderer Weise ausgedrückt werden soll, es kann den mit dem Chlor verbundenen Rest gegen einwerthige Elemente, beispielsweise gegen ein Wasserstoffatom des Wassers, austauschen. Die so erzeugte Substanz entspricht völlig den einwerthigen Alkoholen aus der Klasse der Fettkörper und wird daher als einwerthiger aromatischer Alkohol bezeichnet:

$C_6H_5.CH_2(OH)$ analog: $CH_3.CH_2(OH)$
Benzylalkohol Aethylalkohol

oder, bei typischer Schreibweise:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\H\end{matrix}\right\}O \quad \text{analog:} \quad \left.\begin{matrix}CH_3.CH_2\\H\end{matrix}\right\}O$$

und abgekürzt:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}O \quad \text{analog:} \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$$

Von diesem Chlorid und diesem aromatischen Alkohol leiten sich dann zahlreiche andere Substanzen ab, in welchen stets die Gruppe: $C_6H_5.CH_2 = C_7H_7$ als einwerthiges Alkoholradical angesehen werden kann.

Wie bei den einwerthigen Alkoholen aus der Klasse der Fettkörper, so pflegt man auch bei den aromatischen Substanzen die einwerthigen Alkohole als Hauptrepräsentanten aller anderen Monoderivate zu behandeln; man sieht alle übrigen Monoderivate als Abkömmlinge der einwerthigen aromatischen Alkohole an und man bezeichnet demgemäss die Gruppe der Monoderivate als: einwerthige aromatische Alkohole und deren Abkömmlinge.

2) Diderivate. Wenn das Kohlenstoffatom der Seitenkette nur ein Wasserstoffatom behält, während zwei durch Chlor oder ein anderes Haloïd ersetzt werden, so entsteht ein Di-chlorid, welches in Zusammensetzung und im Verhalten dem Aethylidenchlorid entspricht:

$C_6H_5.CHCl_2$ analog: $CH_3.CHCl_2$
Benzylenchlorid. Aethylidenchlorid.

Wie in diesem letzteren, so können auch in dem aromatischen Dichlorid die beiden Chloratome, wenn nicht gegen den Wasserrest, so doch gegen entsprechende Reste von Alkoholen oder von Säuren ausgetauscht werden und es entstehen dann Substanzen, die dem Acetal und ähnlichen Körpern vergleichbar sind:

$C_6H_5.CH(O.C_2H_3O)_2$ analog: $CH_3.CH(O.C_2H_3O)_2$
Essigsäure-Benzylenäther. Essigsäure-Aethylidenäther.

Noch leichter werden die beiden Chloratome gegen ein Sauerstoffatom

ausgetauscht. So entsteht ein aromatischer Aldehyd, welcher völlig den Aldehyden aus der Klasse der Fettkörper entspricht:

$C_6H_5.CHO$ analog: $CH_3.CHO$
Benzaldehyd Acetaldehyd.

Wie für die Monoderivate die einwerthigen Alkohole, so werden für die Diderivate die Aldehyde als Hauptrepräsentanten angesehen, und man bezeichnet desshalb die Gruppe der Diderivate als: aromatische Aldehyde und deren Abkömmlinge.

3) Triderivate. Sind alle drei Verwandtschaften des an den Benzolkern angelagerten Kohlenstoffs mit Chlor gesättigt, so hat man ein aromatisches Trichlorid, welches dem Chloroform und ähnlichen Trichloriden entspricht:

$C_6H_5.CCl_3$ analog: $CH_3.CCl_3$
Benzotrichlorid.

Es tauscht leicht seine drei Chloratome aus, und erzeugt, wenn zwei derselben gegen ein Sauerstoffatom ausgetauscht werden, das dritte aber gegen den Wasserrest: OH, eine der Essigsäure in jeder Hinsicht entsprechende einbasische aromatische Säure:

$C_6H_5.CO(OH)$ analog: $CH_3.CO(OH)$
Benzoësäure Essigsäure.

Zwischen ihr und dem oben besprochenen Trichlorid steht das dem Acetylchlorid analoge, und wie dieses ausnehmend leicht doppelten Austausch zeigende Benzoylchlorid:

$C_6H_5.COCl$ analog: $CH_3.COCl$
Benzoylchlorid Acetylchlorid.

In diesem Säurechlorid, ebenso wie in der einbasischen aromatischen Säure und in den zahlreichen aus beiden darstellbaren näheren Abkömmlingen, kann die Gruppe $C_6H_5.CO = C_7H_5O$ als ein des doppelten Austausches fähiges Radical angesehen werden, und man kann die aromatische Säure, so wie dies früher für die Essigsäure geschah, auch durch eine typische Formel darstellen:

$\left.\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ H \end{matrix}\right\} O$ analog: $\left.\begin{matrix} CH_3.CO \\ H \end{matrix}\right\} O$
Benzoësäure Essigsäure

oder abgekürzt:

$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} O$ analog: $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O.$

In allen Körpern, die in die Gruppe der Triderivate gehören, kann also das dreiwerthige Radical: $C_6H_5.C$, in vielen, und gerade in den wichtigsten, auch das einwerthige Radical: $C_6H_5.CO$ (Benzoyl) angenommen werden. Da die aromatischen Säuren die wichtigsten Körper aus der Gruppe der Triderivate sind, so werden sie als die Hauptrepräsentanten aller hier-

her gehörigen Verbindungen angesehen und die Gruppe der Triderivate wird daher bezeichnet als: einbasische aromatische Säuren und deren Abkömmlinge.

II. Aromatische Kohlenwasserstoffe, bei welchen die der Veränderung unterliegenden Seitenketten mehr als ein Kohlenstoffatom enthalten, können den oben besprochenen drei Kategorieen von Substanzen völlig analoge Abkömmlinge erzeugen, wenn entsprechende Metamorphosen an dem letzten Kohlenstoffatom der kohlenstoffhaltigen Seitenkette, also in einer endständigen CH_3-Gruppe, stattfinden. An den Benzylalkohol, den Benzaldehyd und die Benzoësäure reihen sich also homologe Substanzen von ganz ähnlichem Charakter an, bei welchen zwischen der Alkoholgruppe: $—CH_2(OH)$, der Aldehydgruppe: —CHO, oder der Säuregruppe: —CO(OH) und dem Benzolrest noch ein oder mehrere mit Wasserstoff gesättigte Kohlenstoffatome eingeschaltet sind. So leiten sich z. B. ab:

von dem Aethylbenzol . . . . $C_6H_5.CH_2.CH_3$
ein aromatischer Alkohol . . . . $C_6H_5.CH_2.CH_2(OH)$
ein aromatischer Aldehyd . . . . $C_6H_5.CH_2.CHO$
und eine einbasische aromatische Säure . . $C_6H_5.CH_2.CO(OH)$.

Da alle derartige Substanzen, wie dies oben bei den einfachsten hierher gehörigen Körpern erörtert wurde, völlig den einwerthigen Alkoholen, den Aldehyden und den einbasischen Säuren aus der Klasse der Fettkörper entsprechen, so hat man es zweckmässig gefunden, neben den in manchen Fällen gebräuchlich gewordenen empirischen Namen, auch rationelle Namen zu bilden, und man ist übereingekommen, jede aromatische Substanz durch den ihr beigelegten Namen mit derjenigen Verbindung aus der Klasse der Fettkörper zu vergleichen, welche statt des Benzolrestes Wasserstoff enthält. Man bezeichnet also beispielsweise

die Benzoësäure:	$C_6H_5.CO(OH)$	als Phenylameisensäure,
die α-Toluylsäure:	$C_6H_5.CH_2.CO(OH)$	„ Phenylessigsäure,
die Homotoluylsäure: (Hydrozimmtsäure)	$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO(OH)$	„ Phenylpropionsäure.

III. Bei Seitenketten, welche mehr als ein Kohlenstoffatom enthalten, sind dann weiter noch einige Kategorieen von Metamorphosen möglich, die bei einer nur aus einem Kohlenstoffatom gebildeten Seitenkette nicht stattfinden können.

Zunächst kann es schon bei einer nur aus zwei Kohlenstoffatomen gebildeten Kette vorkommen, dass die Veränderung nicht an dem Endkohlenstoff, sondern vielmehr an dem Kohlenstoffatom stattfindet, welches direct mit dem Benzolrest vereinigt ist; also nicht in der CH_3-Gruppe, sondern in der CH_2-Gruppe. So entstehen Substanzen, die mit dem Aceton und dem secundären Propylalkohol verglichen werden können.

$C_6H_5.CO.CH_3$ Phenylmethylketon (Acetophenon)	analog:	$CH_3.CO.CH_3$ Dimethylketon (Aceton)
$C_6H_5.CH(OH).CH_3$ secund. Phenyläthylalkohol.	analog:	$CH_3.CH(OH).CH_3$ secund. Propylalkohol.

Finden die eben erwähnten Umwandlungen gleichzeitig mit den vorhin (unter II) besprochenen statt, so entstehen beispielsweise die folgenden Substanzen:

$C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH)$ Phenylglycol	analog:	$CH_3.CH(OH).CH_2(OH)$ Propylenalkohol.
$C_6H_5.CH(OH).CO(OH)$ Phenyloxyessigsäure (Mandelsäure)	analog:	$CH_3.CH(OH).CO(OH)$ Oxypropionsäure (Milchsäure).
$C_6H_5.CO.CO(OH)$ Phenylglyoxylsäure	analog:	$CH_3.CO.CO(OH)$ Brenztraubensäure.

Ganz entsprechende Substanzen können natürlich durch Veränderung einer aus drei Kohlenstoffatomen gebildeten Seitenkette erzeugt werden, nur tritt jetzt die weitere Complication hinzu, dass die Metamorphose entweder an dem einen oder dem anderen der zwei zwischen dem Benzolrest und dem die Seitenkette schliessenden Kohlenstoff eingeschalteten Kohlenstoffatome stattfinden kann; oder dass auch an beiden mittelständigen Kohlenstoffatomen irgend eine Veränderung stattfindet, wie dies beispielsweise bei dem Phenylglycerin, seinen Bromhydrinen und der Phenylglycerinsäure der Fall ist:

Phenylglycerin (Stycerin)	$C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH)$
Dibromhydrin des Phenylglycerins .	$C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2(OH)$
Tribromhydrin „ „ .	$C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2Br$
Phenylglycerinsäure (Stycerinsäure) .	$C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CO(OH)$.

IV. Seitenketten, welche zwei oder mehr Kohlenstoffatome enthalten, können überdies noch eine andere Umwandlung erfahren. Zwei benachbarte Kohlenstoffatome können nämlich in d i c h t e r e Bindung treten.

Für eine aus nur zwei Kohlenstoffatomen bestehende Seitenkette hat man z. B.:

$C_6H_5.CH=CH_2$ Styrol (Phenyläthylen)	analog:	$CH_2=CH_2$ Aethylen	und	$CH_3-CH=CH_2$ Propylen
$C_6H_5.C\equiv CH$ Acetenylbenzol (Phenylacetylen).	analog:	$CH\equiv CH$ Acetylen	und	$CH_3-C\equiv CH$ Allylen.

In ähnlicher Weise kann auch in Seitenketten, die aus drei Kohlenstoffatomen bestehen, dichtere Bindung der Kohlenstoffatome eintreten; z. B.:

$C_6H_5.CH=CH-CHO$ Zimmtalkohol (Phenylallylalkohol)	analog:	$CH_2=CH-CH_2(OH)$ Allylalkohol.
$C_6H_5.CH=CH-CHO$ Zimmtaldehyd	analog:	$CH_2=CH-CHO$ Acroleïn.
$C_6H_5.CH=CH-CO(OH)$ Zimmtsäure (Phenylacrylsäure)	analog:	$CH_2=CH-CO(OH)$ Acrylsäure.

Hier tritt indess wieder die auch oben (bei III) angegebene Complication hinzu, dass die dichtere Bindung entweder zwischen dem einen oder zwischen dem anderen Kohlenstoffpaar stattfindet. So sind beispielsweise zwei verschieden constituirte Phenylallyle (Allylbenzole) denkbar:

$$C_6H_5.CH{=}CH{-}CH_3 \quad \text{und} \quad C_6H_5.CH_2{-}CH{=}CH_2.$$

V. Aromatische Kohlenwasserstoffe, deren Seitenkette durch ein secundäres Alkoholradical gebildet ist, könnten endlich noch zur Entstehung weiterer, eigenthümlicher Abkömmlinge Veranlassung geben. Da indessen derartige Substanzen bis jetzt so gut wie nicht bekannt sind, so genügen hier wenige Andeutungen. Aus dem Isopropylbenzol können sich beispielsweise die folgenden Substanzen herleiten:

$C_6H_5.C(OH)<{CH_3 \atop CH_3}$	$C_6H_5.CH<{CH_2(OH) \atop CH_2(OH)}$	$C_6H_5.CH<{CO(OH) \atop CO(OH)}$
arom. tertiärer Alkohol	aromatisches Glycol	aromatische Isobernsteinsäure. (Phenylmalonsäure).

Der im Vorhergehenden mitgetheilte Ueberblick giebt die Reihenfolge an, in welcher in den nachfolgenden Kapiteln die durch Veränderung von einer Seitenkette entstehenden aromatischen Substanzen abgehandelt werden sollen. Die aus den isomeren und den homologen Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe durch entsprechende Modificationen sich herleitenden und natürlich in ihren Eigenschaften sich ähnlichen Substanzen sind also stets in homologe Reihen zusammengestellt.

Von denjenigen aromatischen Substanzen, welche sich von den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe durch die Veränderung von mehr als einer Seitenkette herleiten, wird in späteren Kapiteln die Rede sein; ebenso von den Körpern, in welchen mehrere Benzolreste durch andere Kohlenstoffatome als Zwischenglieder, oder durch ihre eigenen Kohlenstoffatome zusammengehalten sind.

Substitutionsproducte.

1961. In allen im Vorhergehenden besprochenen aromatischen Substanzen können die vom Benzol noch vorhandenen, also an den aromatischen Kohlenstoffkern gebundenen Wasserstoffatome noch durch alle die Elemente oder

Gruppen ersetzt werden, welche den Wasserstoff des Benzols und der mit ihm homologen Kohlenwasserstoffe zu ersetzen im Stande sind.

Da, wie früher schon erwähnt, der jeweilige Zustand der sich verändernden Seitenkette den wesentlichsten Einfluss auf den Charakter der zu besprechenden Substanzen ausübt, während die im Benzolkern stattfindenden Veränderungen von mehr untergeordneter Bedeutung sind, so werden nicht nur die Chlor-, Brom-, Jod- und Nitro-Substitutionsproducte, sondern auch die aus letzteren darstellbaren Amidoderivate und, da wo sie bekannt sind, auch ihre Umwandlungsproducte, die Azo- und Diazokörper, stets bei ihren Muttersubstanzen, also bei den Körpern, aus welchen sie sich herleiten, abgehandelt werden. Ebenso auch die den Schwefelsäurerest: SO_3H enthaltenden Sulfosäuren und die wenigen bis jetzt bekannten, den Schwefelwasserstoffrest: SH enthaltenden Thihydroderivate.

Nur die den Wasserrest: OH enthaltenden Oxyderivate sollen, obgleich sie im Grund genommen einfacher constituirt sind als viele der eben aufgezählten Abkömmlinge, von ihren Muttersubstanzen und deren Substitutionsproducten losgelöst und, ihrer Wichtigkeit wegen, in besonderen Kapiteln zusammengestellt werden.

Isomerieen.

1962. Die wichtigsten Isomerieen der durch Veränderung von einer Seitenkette entstandenen aromatischen Substanzen sind sämmtlich sehr leicht verständlich. Sie sind wesentlich zweierlei Art und können auf zwei wesentlich verschiedene Ursachen zurückgeführt werden, die man als Ketten-Isomerie und Orts-Isomerie unterscheiden kann. Bei einer grossen Anzahl dieser Isomerieen liegt die Ursache der Isomerie darin, dass die empirisch gleich zusammengesetzten Substanzen verschieden constituirte Kohlenstoffskelette enthalten. Die Isomerie erklärt sich dann leicht, wenn man sich an die Constitution der Kohlenwasserstoffe erinnert, von welchen die betreffenden Substanzen sich ableiten.

So entsprechen beispielsweise den drei isomeren Modificationen des Dimethylbenzols (Xylols, §. 1615) drei isomere Toluylsäuren (Methylphenylameisensäuren), mit welchen weiter die Phenylessigsäure (α-Toluylsäure) isomer ist, die sich von dem mit den Dimethylbenzolen isomeren Aethylbenzol (§. 1615) herleitet. Aus demselben Grunde sind alle diejenigen Substanzen, die sich von einem Kohlenwasserstoff der Benzolreihe herleiten, in welchem Normalpropyl ($-CH_2-CH_2-CH_3$) enthalten ist, isomer mit denjenigen Körpern, die von einem isomeren Kohlenwasserstoff abstammen, welcher Isopropyl $\left(-CH{<}{}^{CH_3}_{CH_3}\right)$ enthält.

In zahlreichen anderen Fällen, für welche kaum Beispiele angeführt zu werden brauchen, enthalten die isomeren Verbindungen dasselbe Kohlenstoffskelett, leiten sich also von demselben Kohlenwasserstoff ab, aber eine gewisse Veränderung hat entweder an dem einen oder an dem anderen

Kohlenstoffatom dieses Kohlenwasserstoffs stattgefunden. So leiten sich beispielsweise von dem Aethylbenzol die folgenden isomeren Verbindungen her:

Aethylbenzol	$C_6H_5.CH_2.CH_3$
Phenyläthylalkohol . . .	$C_6H_5.CH_2.CH_2(OH)$
secund. Phenyläthylalkohol	$C_6H_5.CH(OH).CH_3$
Aethylphenol	$C_6H_4(OH).CH_2.CH_3$.

Von etwas anderem Gesichtspunkt aus lassen sich wesentlich vier Arten von Isomerie unterscheiden, von welchen zwei bei den in früheren Kapiteln abgehandelten aromatischen Substanzen sehr häufig besprochen worden sind, während von den beiden anderen bei den seither abgehandelten aromatischen Substanzen, der Natur der Sache nach, nicht die Rede sein konnte. Die dritte Art ist sehr leicht verständlich; die vierte ist völlig der Isomerie analog, die bei Substanzen aus der Klasse der Fettkörper häufig beobachtet wird.

1) Für alle aromatischen Substanzen, welche als Di- oder Tri- etc. derivate des Benzols erscheinen, gelten in Bezug auf Isomerie genau die Betrachtungen, welche §§. 1602 u. f. im Allgemeinen mitgetheilt und später vielfach auf einzelne Körpergruppen angewendet wurden.

Für Diderivate des Benzols sind beispielsweise drei isomere Modificationen möglich, die man auch hier als Ortho-, Meta- und Para-Derivate unterscheidet. Alle durch Veränderung einer Seitenkette aus Kohlenwasserstoffen, die selbst Diderivate des Benzols sind, entstehenden Abkömmlinge können also, wie diese Kohlenwasserstoffe, in drei isomeren Modificationen existiren. Es giebt also z. B.

drei Modificationen der Toluylsäure: $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CH_3,\end{cases}$

die man als: Ortho-toluylsäure, Meta-toluylsäure und Para-toluylsäure unterscheidet und seit einiger Zeit häufig durch Formeln ausdrückt, in welchen beigesetzte kleine Zahlen die Orte angeben, an denen die Seitenketten mit dem aromatischen Kern verknüpft sind;

$C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO_2H\\[2]\,CH_3\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO_2H\\[3]\,CH_3\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO_2H\\[4]\,CH_3\end{cases}$
Ortho-toluylsäure	Meta-toluylsäure	Para-toluylsäure.

Aus derselben Ursache können schon für die ersten Substitutionsproducte der hier abzuhandelnden aromatischen Substanzen stets drei isomere Modificationen existiren; denn diese ersten Substitutionsproducte sind, wenn man sie auf das Benzol bezieht, als Diderivate anzusehen. Es giebt also:

drei Modificationen der einfach gechlorten Benzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}CO_2H,\\Cl\end{cases}$

drei Modificationen der Oxybenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\OH\end{cases}$, etc.

Für alle solche durch aromatische Ortsisomerie verschiedenen Modifi-

cationen sind Namen mit den Vorsilben: Ortho-, Meta- und Para- gebräuchlich und man ersetzt, der Kürze wegen, diese Vorsilben häufig durch: o-, m- und p-, z. B.:

$C_6H_4 \begin{cases} [1]\ CO_2H \\ [2]\ Cl \end{cases}$	$C_6H_4 \begin{cases} [1]\ CO_2H \\ [3]\ Cl \end{cases}$	$C_6H_4 \begin{cases} [1]\ CO_2H \\ [4]\ Cl. \end{cases}$
o-Chlorbenzoësäure	m-Chlorbenzoësäure	p-Chlorbenzoësäure.

2) Die zweite Gruppe von Isomerieen umfasst diejenigen Fälle, bei welchen die Verschiedenheit empirisch gleich zusammengesetzter Körper dadurch veranlasst wird, dass eine gewisse Aenderung entweder in der kohlenstoffhaltigen Seitenkette, oder aber, unabhängig von ihr, im Benzolrest stattfindet. So ist z. B.:

Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$	isomer mit	Chlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$
Benzylalkohol $C_6H_5.CH_2(OH)$	isomer mit	Oxytoluol (Kresol.) $C_6H_4(OH).CH_3$.
Benzylamin $C_6H_5.CH_2(NH_2)$	isomer mit	Amidotoluol (Toluidin), etc. $C_6H_4(NH_2).CH_3$.

In ähnlicher Weise ist:

Benzoësäure-Methyläther $C_6H_5.CO_2(CH_3)$	isomer mit	Toluylsäure, u. s. f. $C_6H_4(CH_3).CO_2H$.

3) An diese Isomerieen schliessen sich enge diejenigen Fälle von Isomerie an, bei welchen die Verschiedenheit daher rührt, dass eine gewisse Veränderung entweder in der einen oder aber in einer anderen von etwa zwei vorhandenen verschieden zusammengesetzten Seitenketten stattgefunden hat. So sind z. B. isomere Abkömmlinge des Propyl-methyl-benzols (Cymols): $C_6H_4 \begin{cases} C_3H_7 \\ CH_3 \end{cases}$ denkbar, weil die Veränderung entweder in dem Propyl oder aber in dem Methyl stattfinden kann.

4) Von besonderem Interesse, weil unter den aromatischen Substanzen nur bei den jetzt abzuhandelnden Körpern möglich, sind diejenigen Fälle von Isomerie, bei welchen die Verschiedenheit daher rührt, dass bei einer aus zwei oder mehr Kohlenstoffatomen bestehenden Seitenkette die Veränderung entweder an dem einen oder an dem anderen Kohlenstoffatom dieser Seitenkette statt hat. Dass derartige Isomerieen völlig denjenigen entsprechen, welche bei Substanzen aus der Klasse der Fettkörper vorkommen, wurde oben schon erwähnt.

Der Isomerie von

Aceton $CH_3.CO.CH_3$	und	Propylaldehyd $CH_3.CH_2.CHO$

entspricht die von

Phenyl-methylketon	und	α-Toluyl-aldehyd
$C_6H_5.CO.CH_3$		$C_6H_5.CH_2.CHO$.

Dieselbe Verschiedenheit, die zwischen

Pseudopropylalkohol	und	Propylalkohol
$CH_3.CH(OH).CH_3$		$CH_3.CH_2.CH_2(OH)$

stattfindet, wiederholt sich bei

Pseudo-tolylalkohol	und	α-Tolylalkohol
$C_6H_5.CH(OH).CH_3$		$C_6H_5.CH_2.CH_2(OH)$.

5) An diese vier Arten von Isomerie im engeren Sinn schliesst sich dann noch eine in die Kategorie der Metamerie gehörige Isomerie an, welche schon in den bekanntesten Körpergruppen ihre Analoga findet. So ist z. B.:

Benzoësäure-methyläther	isomer mit	α-Toluylsäure
$C_6H_5.CO_2.(CH_3)$		$C_6H_5.CH_2.CO_2H$.

Primäre aromatische Alkohole: $C_nH_{2n-7}.OH$.

[Bearbeitet von Aug. Kekulé und R. Anschütz.]

1963. Die primären aromatischen Alkohole von der Formel $C_nH_{2n-6}O = C_nH_{2n-7}.OH$ leiten sich, wie oben (§. 1960 I. 1) erörtert, von den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe dadurch her, dass in der endständigen CH_3-Gruppe einer Seitenkette ein Wasserstoffatom durch OH ersetzt ist. Sie zeigen, wie dort und auch schon §. 1596 mitgetheilt wurde, die grösste Analogie mit den einwerthigen primären Alkoholen aus der Klasse der Fettkörper und sind auch, wie diese, fähig durch Oxydation in Aldehyde und in einbasische Säuren von gleich viel Kohlenstoffatomen überzugehen.

Dass innerhalb der Gruppe der primären aromatischen Alkohole zahlreiche Fälle von Isomerie vorkommen können, ergiebt sich leicht aus dem §. 1962 Mitgetheilten und aus den früher für die Di- und Tri-derivate gegebenen Regeln. Für den Alkohol: C_7H_8O ist nur eine Modification möglich, während für Alkohole von der Formel: $C_8H_{10}O$ vier, und für Alkohole von der Formel: $C_9H_{12}O$ schon 18 Modificationen denkbar sind, etc. Der Formel: C_7H_8O entsprechen zunächst drei von den drei Dimethylbenzolen sich herleitende Methyl-phenyl-methyl-alkohole: $C_6H_4(CH_3).CH_2(OH)$, die als Ortho-, Meta- und Para-tolylalkohol bezeichnet werden, und weiter der vom Aethylbenzol sich herleitende Phenyl-äthylalkohol oder α-Tolylalkohol.

Die primären aromatischen Alkohole können weiter mit später zu besprechenden secundären und tertiären Alkoholen isomer sein, z. B.:

$C_6H_5.CH_2.CH_2(OH)$	mit	$C_6H_5.CH(OH).CH_3$
primärer Phenyläthylalkohol,		secundärer Phenyläthylalkohol;

ferner:

$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2(OH)$
primär

mit $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CH_3$, secundär — mit — $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_3$, secundär

mit $C_6H_5.CH<{CH_2(OH) \atop CH_3}$ primär — und mit — $C_6H_5.C(OH)<{CH_3 \atop CH_3}$ tertiär,

so dass die Gesammtzahl der denkbaren Isomeriefälle für einen aromatischen Alkohol von der Formel: $C_9H_{12}O$ zwanzig beträgt.

Die aromatischen Alkohole können ferner isomer sein mit Phenolen (§. 1829) und mit Anisolen, d. h. Aethern der Phenole (§§. 1817 und 1829), und die höheren Glieder natürlich auch mit Methyl- oder Aethyläthern der einfacheren.

Man kennt dermalen die folgenden in diese Gruppe gehörigen Alkohole:

Phenyl-methylalkohol (Benzylalkohol) C_7H_8O = $C_6H_5.CH_2.OH$

o-Methylphenyl-methylalkohol . . $C_8H_{10}O$ = $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.OH\\ [2]CH_3\end{cases}$
(o-Tolylalkohol)

p-Methylphenyl-methylalkohol . . $C_8H_{10}O$ = $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.OH\\ [4]CH_3\end{cases}$
(p-Tolyl-alkohol)

Phenyl-äthylalkohol (α-Tolyl-alkohol) „ = $C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$

Phenyl-propylalkohol . . . . . $C_9H_{12}O$ = $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.OH$.

p-Propyl-phenyl-methylalkohol . . $C_{10}H_{14}O$ = $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.OH\\ [4]C_3H_7\end{cases}$
(Cymyl- oder Cuminalkohol)

Sycocerylalkohol . . . . $C_{18}H_{30}O$.

Die Constitution des Sycocerylalkohols ist noch nicht ermittelt. Sein Verhalten macht es wahrscheinlich, dass er in diese Reihe von Alkoholen gehört, aber man weiss nicht, wieviel Seitenketten er enthält, aus wieviel Kohlenstoffatomen die alkoholische Seitenkette gebildet ist, etc.

Chemischer Charakter. Wie bei allen in diesem Abschnitt zu beschreibenden Substanzen, so sind auch bei den aromatischen Alkoholen zwei wesentlich verschiedene Arten von Umwandlungsproducten zu unterscheiden. Es kann nämlich entweder eine Veränderung in oder an der kohlenstoffhaltigen Seitenkette stattfinden, während der Benzolrest unverändert bleibt; oder es kann andererseits sowohl in dem Alkohol selbst als in den durch Veränderung der Seitenkette aus ihm entstehenden Abkömmlingen eine Veränderung in dem Benzolrest eintreten.

Alle Veränderungen der ersten Art sind völlig den Metamorphosen analog, welche bei den einwerthigen Alkoholen aus der Klasse der Fettkörper ausführlich beschrieben wurden. Die Veränderungen der zweiten Art

entsprechen vollständig denjenigen, welche bei den in früheren Kapiteln abgehandelten aromatischen Substanzen besprochen worden sind.

In Betreff der Formeln, durch welche man die aromatischen Alkohole auszudrücken pflegt, mag noch Folgendes bemerkt werden. Diejenigen rationellen Formeln, welche die aromatischen Alkohole auf das Benzol beziehen, z. B. die folgenden

$$C_6H_5.CH_2.OH \qquad C_6H_4\begin{cases}CH_2.OH\\CH_3\end{cases}$$

Benzylalkohol — Tolylalkohol

geben in klarster Weise von allen Umwandlungen und Beziehungen dieser Körper Rechenschaft. Will man nur das alkoholische Verhalten der in Rede stehenden Körper durch die Formel ausdrücken, so kann man den mit dem Wasserrest verbundenen Theil als Ganzes schreiben und als ein des doppelten Austausches fähiges Radical bezeichnen; z. B.:

$$\text{Benzylalkohol} = C_7H_7.OH \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Diese letzteren Formeln werden ungenügend, sobald es sich um Substitutionsproducte, um Isomerieen oder um die Beziehungen der aromatischen Alkohole zu den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe handelt, etc.

Da die aromatischen Alkohole bei allen den Metamorphosen, bei welchen nur die Seitenkette verändert wird, sich den gewöhnlichen Alkoholen ganz analog verhalten, so ist eine ausführliche Besprechung derartiger Umwandlungen unnöthig. Es genügt daran zu erinnern, dass der Wasserstoff des Wasserrestes durch Radicale vertretbar ist, wodurch beispielsweise die folgenden Verbindungen entstehen:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$$

Benzyl-aethyläther. — Benzyläther. — Essigsäure-Benzyläther;

dann weiter daran, dass der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt werden und der Wasserrest gegen Chlor, oder Brom, und auch den Ammoniakrest H_2N ausgetauscht werden kann; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}S \qquad \left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right\}S \qquad C_7H_7.Cl. \qquad \left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Bei nahezu allen Umwandlungen, durch welche derartige Abkömmlinge gebildet werden, kann man natürlich annehmen, das Radical des aromatischen Alkohols, also beispielsweise das Radical Benzyl: C_7H_7 des Benzylalkohols, werde durch doppelten Austausch von einer Verbindung in die andere übertragen.

Dass auch in gewisse aromatische Substanzen die Radicale der aromatischen Alkohole eingeführt werden können, bedarf kaum der besonderen Erwähnung; so ist z. B. ein vom Phenol sich ableitender Benzyl-phenoläther: $C_6H_5.O.C_7H_7$ erhalten worden.

Substitutionsproducte. Die oben erwähnten Umwandlungen der zweiten Art, also diejenigen, bei welchen Wasserstoff des Benzolrests durch andere Elemente oder Gruppen ersetzt wird, führen zu Körpern, die als Substitutionsproducte aufgefasst werden können. Die Isomerieen solcher Substitutionsproducte sind so leicht verständlich, dass über sie nichts Weiteres gesagt zu werden braucht. Wie oben schon erwähnt, sollen hier alle solche Substitutionsproducte, mit Ausschluss der Oxyderivate, direct bei den einzelnen Alkoholen abgehandelt werden; diejenigen, unter Umständen mit solchen Substitutionsproducten isomeren Körper, die durch Vertretung von Wasserstoff in einer Seitenkette entstehen, sind erst in späteren Kapiteln abgehandelt.

Bildungsweisen. In Betreff der Bildungsweisen der aromatischen Alkohole genügen die folgenden Andeutungen:

1) Die aromatischen Alkohole können durch doppelte Zersetzung aus den Monochloriden oder Monobromiden erhalten werden, welche aus den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe direct darstellbar sind; z. B.:

$C_6H_5.CH_3$	$C_6H_5.CH_2Cl$	$C_6H_5.CH_2.OH$
Toluol.	Benzylchlorid.	Benzylalkohol.

2) Aromatische Alkohole lassen sich aus aromatischen Aldehyden durch directe Zufuhr von Wasserstoff darstellen; z. B.:

$$C_6H_5.COH + H_2 = C_6H_5.CH_2.OH.$$

Benzaldehyd Benzylalkohol.

3) Aromatische Alkohole entstehen ferner, neben aromatischen Säuren, bei der durch alkoholisches Kali hervorgebrachten Spaltung aromatischer Aldehyde:

$$C_6H_5.COH + H_2O = C_6H_5.CH_2.OH + C_6H_5.CO.OH$$

Benzaldehyd Benzylalkohol Benzoësäure.

Benzylalkohol. Phenylmethylalkohol[1]: $C_7H_8O = C_6H_5.CH_2.OH$.

1964. Cannizzaro entdeckte diese Verbindung 1853; er erhielt sie zunächst aus Benzaldehyd (Bittermandelöl §. 1996) durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge, später aus dem aus Toluol dargestellten Benzylchlorid (§. 1965). Friedel wies nach, dass Benzaldehyd bei Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser viel Benzylalkohol giebt. Herrmann zeigte, dass Benzoësäure bei Behandlung mit Natriumamalgam, neben Benzoleïnsäure etc., auch Benzylalkohol liefert; Lippmann fand später, dass auch das Benzoylchlorid bei Behandlung mit Natriumamalgam und Salzsäure zu Benzylalkohol reducirt

[1]) Cannizzaro, Ann. Ch. (1853) 88, 129; (1854) **90**, 252; **92**, 113; (1855) **96**, 246. Friedel, ibid. (1862) **124**, 324. Herrmann, ibid. (1864) **132**, 75. Otto, ibid. (1865) **134**, 303. Lippmann, ibid. (1866) **137**, 252. Guareschi, Gazz. chim. ital. (1874) **4**, 465. Berl. Ber. (1874) **7**, 1462 Corr.

wird. Guareschi gewann reichliche Mengen Benzylalkohol neben wenig Benzaldehyd bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine mit etwas Wasser versetzte, durch Salzsäure schwach sauer gehaltene ätherische Lösung von Benzamid, Herrmann und Otto beobachteten das Auftreten von Benzylalkohol bei der Reduction der Hippursäure mit Natriumamalgam und bei der Spaltung der bei dieser Einwirkung zuerst entstehenden Reductionsproducte. — Der Benzylalkohol findet sich fertig gebildet im Perubalsam und zwar zum Theil in freiem Zustand, zum grösseren Theil als Benzoësäurebenzyläther und Zimmtsäurebenzyläther (Cinnameïn); in Form der letzteren beiden Aether kommt der Benzylalkohol auch im Tolubalsam und im Storax vor [1]. Nach Tilden soll Benzylalkohol fertig gebildet im Kirschlorbeeröl enthalten sein.

Darstellung. 1) Man vermischt eine Lösung von 1 Vol. reinem Bittermandelöl in 3 Vol. abs. Alkohol mit 5—6 Vol. einer concentrirten alkoholischen Kalilösung. Es tritt bald Erwärmung ein und die Mischung erstarrt durch Bildung von benzoës. Kali zu einem Krystallbrei. Man setzt Wasser zu, destillirt den Alkohol ab und schüttelt dann, wenn nöthig nach nochmaligem Zusatz von Wasser, mit Aether. Die ätherische Lösung liefert bei Destillation reinen Benzylalkohol (Cannizzaro). 2) Vortheilhafter ist die Bereitung des Benzylalkohols aus dem aus Toluol dargestellten Benzylchlorid. Man zersetzt dieses durch mehrstündiges Kochen mit einer wässrigen oder schwach alkoholischen Kalilösung (Cannizzaro) oder durch zweistündiges Kochen mit Wasser und Bleioxydhydrat (Lauth und Grimaux [2]). Nach Niederist [3]) liefert zweitägiges Kochen mit der 20—30fachen Menge Wasser 76 p. Ct. der theoretischen Ausbeute.

Der Benzylalkohol ist eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit, wenig schwerer als Wasser (Sp. Gew. bei 14° 1,051 Kopp.). Er siedet bei 204°, in Wasser ist er unlöslich, von Alkohol, Aether etc. wird er leicht gelöst.

Von gewöhnlicher oder besser verdünnter Salpetersäure wird er beim Erwärmen zu Bittermandelöl oxydirt, ebenso beim Kochen mit salpetersaurem Blei und Wasser. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht Benzoësäure. Salzsäure erzeugt leicht Benzylchlorid (Cannizzaro), Bromwasserstoffsäure in derselben Weise Benzylbromid (Kekulé). Erhitzt man Benzylalkohol mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140°, so entsteht neben geringen Mengen hochsiedender Producte vorzugsweise Toluol (Gräbe [4]). Säurechloride oder Säureanhydride erzeugen Aetherarten (vgl. Benzoësäure), aus denen durch Verseifen Benzylalkohol regenerirt werden kann. Mit Sulfurylchlorid

---

[1]) Vgl. bes. Kraut, Ann. Ch. (1858) **107**, 208; (1869) **152**, 129. Kachler, Berl. Ber. (1869) **2**, 512. Delafontaine. Z. f. Ch. (1869) **5**, 156. Busse, Berl. Ber. (1876) **9**, 830. Laubenheimer, Ann. Ch. (1872) **164**, 289. Tilden, Arch. Pharm. (1875) [3] **7**, 376.

[2]) Ann. Ch. (1867) **143**, 80.

[3]) Ann. Ch. (1879) **196**, 353.

[4]) Berl. Ber. (1875) **8**, 1055.

entsteht offenbar zuerst Benzylsulfochlorid, das indessen sofort nach seiner Bildung zu einer dunkeln Masse verharzt (Behrend[1]). Durch gleichzeitige Einwirkung von Essigsäure und Schwefelsäure kann direct Essigsäure-Benzyläther (§. 1970) erhalten werden. Manche wasserentziehende Substanzen bilden bei gemässigter Einwirkung Benzyläther, bei stärkerer Erhitzung dagegen einen harzartigen Kohlenwasserstoff von der Formel: $n C_7H_6$. Derselbe Kohlenwasserstoff wird auch beim Behandeln mit Schwefelsäure, beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid, mit Chlorzink oder mit Borfluorid gebildet, während mit Borchlorid Dibenzyl entsteht (Councler). Wird Benzylalkohol mit alkoholischer Kalilösung eingekocht und destillirt, so geht Toluol über, während benzoësaures Kalium zurückbleibt. Werden die Dämpfe des Benzylalkohols über rothglühenden Platinschwamm geleitet, so tritt neben einer krystallisirbaren noch nicht näher untersuchten Substanz (Diphenyl?) Benzol auf.

Leitet man Borchlorid in Benzylalkohol, so entsteht, unter Entwicklung von Strömen von Salzsäure, Toluol und Dibenzyl (Councler[2]). Benzylalkohol ist auch in den Kreis der von Baeyer entdeckten, auf der wasserentziehenden Wirkung der Schwefelsäure beruhenden synthetischen Reactionen gezogen worden, die zu hoch condensirten aromatischen Kohlenwasserstoffen, resp. Derivaten derselben, führen.

Lässt man Schwefelsäure mit Eisessig verdünnt auf ein Gemenge von Benzylalkohol und Benzol wirken, so bildet sich Diphenylmethan (vgl. dieses). Ersetzt man bei dieser Reaction das Benzol durch Phenol, so entsteht ein Monoxydiphenylmethan.

Abkömmlinge des Benzylalkohols.

I. Säure-äther.

1965. Benzylchlorid[3]): $C_6H_5.CH_2Cl$. Es wurde von Cannizzaro zuerst durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Benzylalkohol, dann durch Behandeln von siedendem Toluol mit Chlor erhalten.

Zur Darstellung des Benzylchlorids leitet man Chlor in die Dämpfe von Toluol, welches in einem mit aufwärts gerichtetem Kühler versehenen Ballon zum Sieden erhitzt wird. Durch Rectification kann das Benzylchlorid leicht von unverändertem Toluol und von an Chlor reicheren Producten getrennt werden. (Beilstein.)

Das Benzylchlorid ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, von aromatisch-stechendem Geruch. Seine Dämpfe reizen zu Thränen; es siedet bei 176—177°; sp. Gew. 1,11. Es zeigt leicht doppelte Zersetzung und eignet sich desshalb zur Darstellung des Benzylalkohols und aller anderen Benzylverbindungen.

---

[1]) Berl. Ber. (1876) **9**, 1338.

[2]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1657. J. pr. Ch. (1878). N. F. **18**, 396.

[3]) Cannizzaro, Ann. Ch. (1853) **88**, 129; (1856) **96**, 246 Beilstein und Geitner, ibid. (1866) **139**, 331.

Seiner grossen Reactionsfähigkeit halber und auch weil es das am leichtesten zugängliche Chlorid eines aromatischen Alkohols ist, hat das Benzylchlorid eine ausgedehnte Verwendung bei synthetischen Reactionen gefunden, die den Aufbau sehr kohlenstoffreicher aromatischer Verbindungen bezwecken. Um nur einige charakteristische Beispiele anzuführen, so liefert Benzylchlorid mit Zinkäthyl Normalpropylbenzol, mit Jodallyl und Natrium das wegen der Condensation seines Bromides zu Naphtalin besonders interessante Phenylbutylen. Mit den Natriumacetessigäthern tritt es in Reaction und führt zu benzylirten Essigsäuren. Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen: Benzol u. a. gemischt condensirt es sich bei der Einwirkung von Zinkstaub unter Salzsäureentwicklung zu Gliedern der Reihe der hohen, aromatischen Kohlenwasserstoffe, Diphenylmethan u. a. Methylal und Benzylchlorid bilden unter Wasserstoffabspaltung, veranlasst durch die Gegenwart concentrirter Schwefelsäure, Di-chlormethylphenyl-methan.

Durch Oxydation, z. B. bei zweistündigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure oder mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Blei, wird es in Benzaldehyd (Bittermandelöl) resp. Benzoësäure umgewandelt (Lauth u. Grimaux, Lunge und Petri). Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Kaliumnitrit und Benzylchlorid resultiren als Endproducte Benzaldehyd, Benzoësäure und Anthracen (Brunner). Chlor wirkt substituirend; in der Kälte oder bei Anwesenheit von Jod tritt das Chlor in den Benzolrest, bei Siedetemperatur dagegen in das Methyl (Beilstein etc.). Durch Salpetersäure kann ebenfalls ein Substitutionsproduct, das Nitrobenzylchlorid (§. 1982), erhalten werden. Beim Erhitzen mit Natriumamalgam entstehen unter Salzsäureentwicklung, neben über 300° siedenden Oelen, geringe Mengen Stilben $(C_6H_5.CH)_2$ (Aronheim); beim Erhitzen mit Natrium erzeugt es Dibenzyl. Mit Wasser auf 190° erwärmt bildet es, als primäre Producte, Chloride des Benzyltoluols und noch kohlenstoffreicherer Kohlenwasserstoffe, bei deren Destillation, als secundäre Producte, hauptsächlich Benzyltoluol und Anthracen erhalten werden. (Limpricht, van Dorp, Weber und Zincke.)

Benzylbromid[1]: $C_6H_5.CH_2Br$, entsteht bei Einwirkung von Bromwasserstoff auf Benzylalkohol (Kekulé) und bei Behandlung von siedendem Toluol mit Brom (Kekulé, Lauth und Grimaux). Es ist eine farblose, an der Luft rauchende und stark zu Thränen reizende Flüssigkeit; Siedep. 198° bis 199°; sp. Gew. 1,43. Es zeigt mit derselben Leichtigkeit doppelte Zersetzung wie das Benzylchlorid.

Benzyljodid[2]: $C_6H_5.CH_2J$. Trägt man in eine Lösung von Benzylalkohol und Phosphor in Schwefelkohlenstoff Jod ein und destillirt den Schwefelkohlenstoff ab, so bleibt, neben Jodphosphor, eine die Augen stark reizende Flüssig-

[1]) Kekulé, Ann. Ch. (1866) 137, 190. Lauth und Grimaux, ibid. (1868) 145, 113.

[2]) Cannizzaro, Gmelin, Handb. VI. 38. Lieben, Zeitschr. f. Ch. (1870). N. F. 6, 736. V. Meyer, Berl. Ber. (1877) 10, 311 Anm.

keit, welche wahrscheinlich Benzyljodid enthält (Cannizzaro). Lässt man Benzylchlorid drei Wochen bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 Th. Jodwasserstoffsäure von 1,96 sp. Gew. stehen, so erhält man das Benzyljodid in Form farbloser, bei 24° schmelzender Krystalle, die sich leicht in Aether und in Schwefelkohlenstoff, wenig in Alkohol, nicht in Wasser lösen (Lieben). Auch durch Einwirkung von Jodkalium auf Chlorbenzyl wird Benzyljodid erhalten (V. Meyer).

Benzylcyanid[1]): $C_6H_5.CH_2.CN$, Nitril der Phenylessigsäure (α-Toluylsäure). Es entsteht beim Kochen von Benzylchlorid mit einer Lösung von Cyankalium in absolutem Alkohol (Cannizzaro) und bei der Destillation von benzylsulfosaurem Kalium (§. 1968) mit Cyankalium (Barbaglia). Es liefert beim Kochen mit wässrigem oder alkoholischem Kali Phenylessigsäure und wird bei dieser ausführlicher besprochen werden.

1966. Benzylsenföl: $C_6H_5.CH_2.N.CS$. Löst man Benzylamin (§. 1972) in Schwefelkohlenstoff, so entsteht unter Wärmeentwicklung eine weisse krystallinische Verbindung. Diese liefert bei der Destillation mit Alkohol und Quecksilberchlorid und nachherigem Wasserzusatz das dem Tolylsenföl isomere Benzylsenföl als ein bei etwa 243° siedendes Oel, welches in auffallendem Grade den Geruch der Brunnenkresse besitzt. Eine darauf hin angestellte Untersuchung der Oele, die durch Destillation der Kapuzinerkresse (Tropaeolum majus) und der Brunnenkresse (Nasturtium officinale) mit Wasserdampf erhalten werden, ergab, dass die Flüssigkeiten den Geruch der Kressen nicht mehr besitzen, und dass kein Benzylsenföl in ihnen enthalten ist, wohl aber in dem Oel der Kapuzinerkresse Benzylcyanid, in dem der Brunnenkresse das Nitril der Phenylpropionsäure (Hofmann[2]).

Sulfocyansäure-benzyläther (Benzylsulfocyanat[3]): $C_6H_5.CH_2.S.CN$, entsteht leicht beim Erhitzen äquivalenter Mengen Benzylchlorid und Rhodankalium unter Alkohol am Rückflusskühler. Aus Alkohol krystallisirt es in langen, ziemlich grossen, durchsichtigen, weissen Prismen. Es besitzt einen durchdringenden, an Kresse erinnernden Geruch; sein Geschmack ist brennend. In kaltem und heissem Wasser ist es unlöslich, in kaltem Alkohol löst es sich schwer, leicht dagegen in heissem, sowie in Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w. Es schmilzt nach Henry bei 36—38°, nach Barbaglia bei 41° zu einem farblosen Oel, das bei 34° wieder erstarrt; es siedet nach Henry bei 256°, nach Barbaglia bei 230—235° und zersetzt sich gegen Ende der Destillation. Das Benzylsulfocyanat vereinigt sich mit grosser Heftigkeit mit gasförmiger, trockener Bromwasserstoffsäure zu einer krystallisirten, in Aether unlöslichen, durch Wasser sofort zersetzbaren Verbindung.

---

[1]) Cannizzaro, Ann. Ch. (1855) **96**, 246. Radziszewski, Berl. Ber. (1870) **3**, 198.

[2]) Berl. Ber. (1868) **1**, 201; (1874) **7**, 518, 520.

[3]) Henry, Berl. Ber. (1869) **2**, 637. Barbaglia, Berl. Ber. (1872) **5**, 689.

Salpetersäure führt es in Nitrobenzyl-sulfocyanat (§. 1985, Henry) über, verdünnte Salpetersäure oxydirt es zu Benzaldehyd und Benzoësäure (Barbaglia).

Benzyl-thioform-amidin: $C_6H_5.CH_2.S.C\lessgtr^{NH_2}_{NH}$. Aus der Lösung des salzsauren Salzes dieser Base, das sich bei gelindem Erwärmen äquivalenter Mengen Thioharnstoff und Benzylchlorid bildet, wird durch Natronlauge oder Ammoniak die freie Base abgeschieden. Die Base ist sehr zersetzlich, sie ist in Wasser relativ wenig löslich, wird dagegen leicht von Alkohol, Aether und verdünnten Säuren aufgenommen. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus heissem Benzol erhält man sie als lockere, filzige, aus weissen Nadeln bestehende Masse. Sie schmilzt bei 71—72° und zersetzt sich in Benzylmercaptan und Dicyandiamid nach der Gleichung:

$$2\ C_6H_5.CH_2.S.C\lessgtr^{NH_2}_{NH} = C_2N_2H_4 + 2\ C_6H_5.CH_2.SH.$$

Das salzsaure Salz des Benzyl-thioform-amidins krystallisirt aus wässriger Lösung in kleinen Nadeln, aus concentrirter Salzsäure in grossen, fast farblosen Prismen, die den Schmelzpunkt 166—168° zeigen. Das in Wasser etwas lösliche Chloroplatinat, $[C_6H_5.CH_2.S.C\lessgtr^{NH_2}_{NH}.HCl]_2.PtCl_4$ krystallisirt in hübschen Prismen (Bernthsen und Klinger[1]).

1967. Benzylsulfhydrat, Benzylmercaptan[2]: $C_6H_5.CH_2.SH$. Märcker erhielt diese, mit Toluolsulfhydrat (§. 1927) isomere Verbindung durch Einwirkung von Benzylchlorid oder Benzylbromid auf eine alkoholische Lösung von Schwefelwasserstoffkalium. Otto gewann sie später aus Benzylchlorid und unterschwefligsaurem Natron. Böttinger fand, dass sie beim Schmelzen von Benzylensulfid (§. 2000) mit Kalihydrat entsteht.

Das Benzylsulfhydrat ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die bei 194—195° siedet, und bei 20° das spec. Gewicht 1,058 besitzt. Es erzeugt mit Queksilberoxyd ein Salz: $(C_6H_5.CH_2.S)_2Hg$, welches aus viel Alkohol in seideglänzenden Nadeln krystallisirt; eine entsprechende Bleiverbindung wird in Form gelber Blättchen erhalten, wenn man heisse alkoholische Lösungen von Benzylsulfhydrat und von essigsaurem Blei vermischt. Wird zu einer alkoholischen Lösung von Benzylsulfhydrat Quecksilberchlorid gesetzt, so entsteht ein Niederschlag von der Formel: $C_6H_5.CH_2.S.HgCl$.

Das Benzylsulfhydrat oxydirt sich an der Luft langsam, bei Anwesenheit von Ammoniak rascher, zu Benzyldisulfid; von Brom wird es leicht in Benzyldisulfid umgewandelt. Bei Einwirkung von Salpetersäure geht die Oxydation weiter, neben Schwefelsäure werden Benzaldehyd, Benzoësäure

---

1) Berl. Ber. (1879) **12**, 574.

2) Märcker, Ann. Ch. (1865) **136**, 75 (1866) **140**, 86. Otto, Zeitschr. f. Ch. (1870). N. F. **6**, 23 u. 26. Böttinger, Berl. Ber. (1879) **12**, 1055.

und nitrirte Benzoësäure gebildet (Märcker). Die Metallverbindungen des Benzylsulfhydrats erzeugen bei der Destillation neben Benzylsulfid noch Toluol, Stilben, Thionessal, Tolallylsulfür und Schwefelwasserstoff (Otto).

Löst man Natrium in Benzylsulfhydrat auf und behandelt dann mit Aethyljodid, so entsteht das bei 214—215° siedende Benzyl-aethylsulfid: $C_6H_5.CH_2.S.C_2H_5$ (Märcker).

Benzylsulfid[1]): $(C_6H_5.CH_2)_2S$ entsteht bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf eine alkoholische Lösung von Schwefelkalium (Märcker). Es bildet aus Aether oder aus Chloroform krystallisirt prächtige, oft zollgrosse, dicke, tafelförmige Krystalle des rhombischen Systems (Forst, Bodewig), die bei 49° schmelzen. Von Brom wird es leicht zersetzt; es entsteht Benzylbromid neben Bromschwefel. Von concentrirter Salpetersäure (sp. Gew. 1,3) wird es zu Benzyloxysulfid oxydirt (Märcker). Der Destillation unterworfen bildet es unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff Stilben, ferner entsteht Dibenzyl, Tolallylsulfür: $(C_6H_5C)_2S$ und Thionessal: $C_{28}H_{20}S$ (Märcker, Forst).

Benzyl-dimethyl-sulfinchlorid-Platinchlorid: $[(C_6H_5.CH_2)(CH_3)_2.SCl]_2.PtCl_4$ wird aus dem Reactionsproduct von Jodmethyl auf Benzylsulfid, nachdem dasselbe mit Wasser geschüttelt, filtrirt und die gelösten Jodide durch Schütteln mit Chlorsilber in die entsprechenden Chloride übergeführt wurden, durch Fällen mit Platinchlorid erhalten. Durch fractionirte Fällung beseitigt man das Platinsalz des gleichzeitig entstandenen Trimethylsulfinchlorids. Auf demselben Wege wird das Platinchloriddoppelsalz des Benzyldiäthylsulfinchlorids dargestellt, nur ist zu bemerken, dass die Einwirkung von Aethyljodid auf Benzylsulfid viel schwieriger als die von Jodmethyl von statten geht (Schöller[2]).

Die Einwirkung von Benzylsulfid auf Jodmethyl hat auch Cahours[3]) studirt und neben Trimethylsulfinjodid reichliche Mengen von Benzyljodid aufgefunden; er interpretirt die Reaction durch folgende Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\C_6H_5.CH_2\end{matrix}\right\}S + 3(CH_3)J = (CH_3)_3SJ + 2C_6H_5.CH_2J.$$

Umgekehrt wirken Benzylbromid und Methylsulfid unter Bildung von Trimethylsulfinbromid und Benzylmethylsulfid auf einander ein, nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CH_2Br + 2(CH_3)_2S = (CH_3)_3SBr + \left.\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\CH_3\end{matrix}\right\}S.$$

Ist gleichzeitig Methylalkohol zugegen, so nimmt er an der Reaction Theil und anstatt Benzylmethylsulfid tritt Benzylmethyläther auf.

$$C_6H_5.CH_2Br + (CH_3)_2S + 2CH_3(OH) = (CH_3)_3SBr + \left.\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\CH_3\end{matrix}\right\}O + H_2O.$$

---

[1]) Märcker, Ann. Ch. (1865) **136**, 75 (1866), **140**, 86. Forst, Ann. Ch. (1875) **178**, 370.

[2]) Berl. Ber. (1874) **7**, 1274.

[3]) Compt. rend. (1875) **80**, 1319.

Benzyloxysulfid: $(C_6H_5.CH_2)_2SO$. Diese Verbindung, deren Bildung aus Benzylsulfid oben angegeben wurde, schmilzt bei 130°; sie löst sich etwas in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Benzyldioxysulfid, Benzylsulfon: $(C_6H_5.CH_2)_2SO_2$. Dieser Körper bildet sich als Nebenproduct bei der Darstellung der Benzylsulfosäure durch Einwirkung von neutralem schwefligsaurem Kalium auf Benzylchlorid. Man erhält das Sulfon in flachen, bei 150° schmelzenden Nadeln, die in Wasser nicht, in Alkohol schwer löslich sind (Vogt und Henninger[1]).

Benzylbisulfid: $(C_6H_5.CH_2)_2S_2$. Die Bildung dieser mit dem Toluolbisulfid (§. 1927) isomeren Verbindung aus Benzylsulfhydrat wurde oben angegeben; es kann auch durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Kaliumbisulfid erhalten werden. Es bildet glänzende Blättchen, die bei 66—67° schmelzen. Von nascirendem Wasserstoff wird es in Benzylsulfhydrat umgewandelt; beim Erhitzen liefert es dieselben Producte wie das Benzylsulfid.

1968. Benzylsulfosäure[2]): $C_6H_5.CH_2.SO_3H$, isomer mit den Toluolsulfosäuren. Kocht man Benzylchlorid einige Stunden mit einer concentrirten Lösung von neutralem schwefligsaurem Kalium, so erhält man das in Blättchen oder in rhombischen Säulen krystallisirende Kalisalz der Benzylsulfosäure, $C_6H_5.CH_2.SO_3K + H_2O$ (Böhler), das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten werden kann (Barbaglia); gleichzeitig entsteht als Nebenproduct Benzyldioxysulfid (vgl. d.). Aus dem Kalisalz der Sulfosäure ist das Barytsalz, das Bleisalz und aus letzterem auch die zerfliessliche, aber doch krystallisirbare Benzylsulfosäure dargestellt worden (Böhler). Dieselbe Säure erhält man bei der Oxydation von Benzylbisulfid mit Salpetersäure (Barbaglia). Durch Behandeln des Barytsalzes mit rauchender Salpetersäure konnte die Nitrobenzylsulfosäure (§. 1987) erhalten werden (Böhler). Beim Schmelzen mit Kali erzeugt die Benzylsulfosäure Benzoësäure (Vogt). Destillirt man benzylsulfosaures Kalium mit Cyankalium, so resultirt Benzylcyanid, das Nitril der α-Toluylsäure.

Benzylsulfochlorid: $C_6H_5.CH_2.SO_2Cl$, wird erhalten, wenn man benzylsulfosaures Kalium mit dem gleichen Gewicht Phosphorpentachlorid zusammen giebt, wobei von selbst Einwirkung erfolgt, die durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt wird. Das nach dem Erkalten mit Wasser gewaschene Reactionsproduct liefert beim Umkrystallisiren aus Aether farblose, bei 92° schmelzende Prismen des Chlorids, die bei stärkerem Erhitzen in Benzylchlorid und schweflige Säure zerfallen (v. Pechmann). Durch dieses Zerfallen des Benzylsulfochlorides bei höherer Temperatur findet die Beobachtung von Barbaglia ihre Erklärung, der bei seiner Art diesen Körper dar-

[1]) Ann. Ch. (1873) **165**, 375.

[2]) Böhler, Ann. Ch. (1870) **154**, 50. Vogt, Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 578. Barbaglia, Berl. Ber. (1872) **5**, 270, 687. v. Pechmann, Berl. Ber. (1873) **6**, 534.

zustellen, neben Phosphoroxychlorid und Spuren von Thio[illegible] als Hauptproduct Benzylchlorid erhalten hatte.

Benzylsulfosäureamid $C_6H_5.CH_2.SO_2.NH_2$ wird aus dem Chlorid durch Einwirkung von concentrirtem Ammoniak erhalten, als in Wasser ziemlich leicht lösliche, bei 105° schmelzende Prismen.

1969. Benzylselenverbindungen. Der Reihe der eben abgehandelten Schwefelverbindungen des Benzyls stellten die Untersuchungen von Jackson[1] eine Reihe entsprechender Selenverbindungen zur Seite. Ein Vergleich beider Körpergruppen zeigt in den Umsetzungen und den Eigenschaften die vollkommenste Analogie.

Selencyansäurebenzyläther, Benzylselencyanat: $C_6H_5.CH_2.Se.CN$. Digerirt man eine Lösung von Kaliumselencyanat in absolutem Alkohol mit Benzylchlorid in der Kälte, so scheidet sich aus der vom Kochsalz abfiltrirten Lösung das Benzylselencyanat alsbald in Krystallen aus. Es besitzt einen äusserst widrigen Geruch, der dem des Benzylsulfocyanates gleicht. Das Selencyanat krystallisirt sehr leicht in bei 71,5° schmelzenden weissen Nadeln oder Prismen, die in Wasser unlöslich sind, aber von Aether und Alkohol besonders in der Wärme leicht aufgenommen werden.

Benzylselenid: $(C_6H_5.CH_2)_2Se$, bildet sich nach Jackson, analog der entsprechenden Schwefelverbindung, wenn man Benzylchlorid auf eine alkoholische Lösung von Selennatrium (wie sie beim Einwirken von fünffach Selenphosphor auf alkoholisches Natriumhydrat bei Luftausschluss resultirt) einwirken lässt. Von gleichzeitig entstandenem Diselenid wird das Monoselenid durch heissen Alkohol getrennt, in dem der erstere Körper leichter löslich ist. Aus Alkohol erhält man die Monoverbindung in langen weissen Nadeln oder in farblosen, durchsichtigen, sehr gut ausgebildeten, anscheinend monoklinen Prismen. Sie sind fast geruchlos, schmelzen bei 45,5°, brennen mit einer russenden Flamme, welche die blaue Farbe des brennenden Selens zeigt, sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Benzylmonoselenid liefert Salze, die denen des Methylmonoselenids entsprechen, aber sehr zersetzlich sind. Benzylselenid-nitrat wird als weisse Masse beim Erhitzen von Benzylselenid mit starker Salpetersäure erhalten. Es bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, gut ausgebildete, farblose, kleine, rhombische Krystalle, die (scheinbar unter Zersetzung) bei 88° schmelzen. Fast unlöslich in Wasser und Aether; leicht löslich in heissem Alkohol, weniger in kaltem; die Lösungen erleiden schnell Zersetzung. Wird die alkoholische Lösung von Benzylselenidnitrat mit wässriger Bromwasserstoffsäure versetzt, so entsteht unter Abscheidung von Selen wahrscheinlich Benzylbromid. Benzylselenidchlorid entsteht beim Behandeln der alkoholischen Lösung von Benzylselenidnitrat mit Salzsäure als weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich beim Umkrystallisiren zu zersetzen scheint und gelb oder braun wird. Benzylselenid-Platinchlorid: $[(C_6H_5.CH_2)_2Se]_2.PtCl_4$, wird als gelber in heissem Alkohol sehr wenig löslicher Niederschlag beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Ben-

[1]) Jackson, Berl. Ber. (1874) **7**, 1277; (1875) **8**, 109, 321. Ann. Ch. (1875) **179**, 8.

zylselenid mit wässrigem Platinchlorid erhalten. Die alkoholische Lösung zersetzt sich beim Abdampfen.

Benzyldiselenid: $(C_6H_5.CH_2)_2Se_2$, entsteht, wenn man rohes Natriumselenid (durch Erhitzen von trocknem selenigsaurem Natrium mit Kohlenpulver erhalten) grob gepulvert mit Alkohol und Benzylchlorid mehrere Stunden lang am Rückflusskühler kocht. Ist die Reaction beendigt, so scheidet sich aus der von dem schwarzen Rückstand abgegossenen Flüssigkeit das Diselenid aus. Es bildet strohgelbe Schuppen von fettartiger Consistenz. Im directen Sonnenlichte zersetzt es sich oberflächlich, wobei es eine schöne rothe Farbe annimmt. Im reinen Zustande ist es fast geruchlos. Der Körper schmilzt bei 90° und bleibt alsdann lange Zeit im Zustand der Ueberschmelzung. In Wasser ist das Diselenid unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol, weniger in kaltem; in Aether ist es nicht so löslich, aber in Alkohol löslicher als das Monoselenid. Durch Salpetersäure wird das Benzyldiselenid in benzylselenige Säure übergeführt.

Benzyldimethylselenin-trijodid: $(C_6H_5.CH_2)(CH_3)_2.Se.J_3$, bildet sich neben Trimethylseleninjodid und Jodbenzyl bei der Einwirkung eines Ueberschusses von Jodmethyl auf Benzyldiselenid nach der Gleichung:

$$(C_6H_5.CH_2)_2\,Se_2 + 5\,CH_3\,J = (C_6H_5.CH_2)\,(CH_3)_2.Se\,J_3 + (CH_3)_3\,SeJ + C_6H_5.CH_2\,J.$$

Das Reactionsproduct wird mit Wasser von Trimethylseleninjodid, durch Alkohol von Jodbenzyl befreit, alsdann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. So gereinigt bildet es schwarze, sehr schwere Nadeln von metallischem Glanz und sehr widrigem Geruch, die bei 65° schmelzen. Es erweicht einige Grade unter seinem Schmelzpunkt, ist unter 100° etwas flüchtig und liefert Dämpfe, welche die Augen heftig angreifen. In Wasser ist das Jodid unlöslich, in kaltem Alkohol löst es sich wenig, ziemlich dagegen in heissem Alkohol und Aether.

Benzyldimethylseleninchlorid-Platinchlorid: $[(C_6H_5.CH_2)(CH_3)_2SeCl]_2.PtCl_4$, wird als gelber Niederschlag aus dem Trijodid auf folgende Weise erhalten: man behandelt die alkoholische Lösung des Trijodids mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat, versetzt das farblose Filtrat mit Salzsäure und giebt, nach nochmaliger Filtration, wässriges Platinchlorid zu. Es fallen korngelbe, mikroskopische quadratische Blättchen aus, die in Wasser und Alkohol unlöslich sind.

Benzylselenige Säure: $(C_6H_5.CH_2)_2\,SeOOH$, wird, nach Jackson, bei der Oxydation von Benzyldiselenid durch starke Salpetersäure bei gelinder Wärme erhalten. Beim Erkalten der schliesslich resultirenden farblosen Lösung scheiden sich sternförmig gruppirte Krystallnadeln aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol gereinigt werden. Im reinen Zustand besitzt die Säure keinen sehr starken Geruch, aber der Geruch des unreinen Körpers ist äusserst unangenehm. Der Schmp. liegt bei 85°. Die Säure ist wenig löslich in kaltem Wasser, dem sie eine stark saure Reaction ertheilt, sehr leicht in heissem Wasser, leicht löslich in kaltem, noch leichter in heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Sie treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Benzylselenigsaures Ammonium krystallisirt schwierig und ist in Wasser sehr leicht löslich. Wird seine wässrige Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt, so entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag von benzylselenigsaurem Silber: $C_7H_7.SeOOAg$, der sich in Salpetersäure löst. Durch Umkrystallisiren aus sehr viel Wasser gereinigt, bildet das Silbersalz eine verfilzte Masse haarfeiner weisser

Krystalle, die sich beim Erhitzen im Wasserbad schwärzen, aber Sonnenlicht ohne Zersetzung zu erleiden ertragen können. Ausserdem wurden noch das Natrium-, Barium- und Blei-salz der benzylselenigen Säure dargestellt. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure entsteht eine wenig beständige, nicht näher untersuchte Substanz.

Fettsäureäther des Benzylalkohols.

1970. Essigsäure-Benzyläther, Benzylacetat [1]: $C_6H_5.CH_2.O.C_2H_3O$, entsteht leicht beim Erhitzen von äquivalenten Mengen Benzylchlorid und essigsaurem Kalium und kann auch durch Einwirkung von Schwefelsäure und Essigsäure auf Benzylalkohol gewonnen werden (Cannizzaro). Er ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die beim Erwärmen mit Kalilauge leicht in essigsaures Kalium und Benzylalkohol zerfällt. Den Siedepunkt giebt Cannizzaro zu 210° an, Conrad und Hodgkinson fanden 206° und das spec. Gew. 1,057 bei 16,5°.

Propionsäure-Benzyläther, Benzylpropionat [2]: $C_6H_5.CH_2.O.C_3H_5O$, wird erhalten, wenn man mit 96procentigem Alkohol übergossenes propionsaures Kalium und die berechnete Menge Benzylchlorid zusammen erwärmt. Er bildet eine farblose, sehr angenehm riechende Flüssigkeit, erstarrt in der Kälte nicht, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Bei 16,5° hat er das spec. Gew. 1,036 und siedet bei 219—220° unzersetzt (Conrad und Hodgkinson).

Normalbuttersäure-Benzyläther, Benzylbutyrat [3]: $C_6H_5.CH_2.O.C_4H_7O$, wie das Benzylpropionat dargestellt, bildet eine sehr angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 238—240° siedet und bei 16° das spec. Gew. 1,016 besitzt (Conrad und Hodgkinson).

Die drei eben beschriebenen Aether zeigen für eine Zunahme des Molecüls um CH_2 eine Abnahme des specifischen Gewichtes um 0,02. Beim Behandeln mit Natrium erleiden sie eine sehr interessante Umwandlung, es entstehen nämlich aus den Benzyläthern der Fettsäuren die Benzyläther der entsprechenden benzylirten Fettsäuren oder derjenigen phenylirten Fettsäuren, die eine CH_2-Gruppe mehr enthalten als der Säurerest des zur Reaction verwendeten Aethers (Conrad und Hodgkinson). Diese Bildungsweise phenylirter einbasischer Säuren wird später bei den betreffenden Säuren ausführlicher besprochen werden, sie erfolgt beispielsweise nach der Gleichung:

$$4C_6H_5.CH_2.O.C_2H_3O + Na_2 = 2C_6H_5.CH_2.O.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5 + 2C_2H_3O_2Na + H_2.$$

Isobuttersäure-Benzyläther, Benzylisobutyrat [4]: $C_6H_5.CH_2.O.$

---

[1] Cannizzaro, Ann. Ch. (1853) **88**, 130. Conrad und Hodgkinson, Ann. Ch. (1878) **193**, 298, Berl. Ber. (1877) **10**, 254.

[2] Conrad und Hodgkinson l. c.

[3] Conrad und Hodgkinson l. c.

[4] Hodgkinson, Ann. Ch. (1878) **193**, 320. J. chem. soc. (1878) **1**, 496.

C_4H_7O, ist eine Flüssigkeit, die bei 18° eine Dichte von 1,016 besitzt und bei 228° unzersetzt siedet (Hodgkinson).

Valeriansäure-Benzyläther, wird von Lauth und Grimaux[1]) als ein bei der Destillation sich zersetzender Körper bezeichnet.

Oxalsäure-Benzyläther, Benzyloxalat[2]): $(C_6H_5.CH_2)_2.O_2.C_2O_2$, wurde von Beilstein und Kuhlberg durch Einwirkung von Benzylchlorid auf trockenes oxalsaures Silber dargestellt und durch Destillation und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; er wird auch, und zwar ausschliesslich, bei der Behandlung von Oxalsäure mit Benzylalkohol erhalten (Cahours und Demarçay). Er bildet glänzende, blendend weisse Krystallschuppen, die bei 80,5° schmelzen und sich in siedendem Alkohol leicht, in kaltem kaum und in Wasser nicht lösen. Mit Ammoniak zerfällt er leicht in Oxamid und Benzylalkohol.

Im Anschluss an diese Aether des Benzylalkohols sind zwei schwefelhaltige Aether zu erwähnen, die aus Benzylsulfhydrat (§. 1967) erhalten worden sind.

Orthothioameisensäure-Benzyläther: $(C_6H_5.CH_2.S)_3CH$, entsteht wie der entsprechende Phenyläther beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von Natriumbenzylmercaptid mit der molecularen Menge Chloroform am Rückflusskühler. Das sich abscheidende schwere Oel erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt resultiren wohlausgebildete, weisse Krystalle, die bei 98° schmelzen, in Aether, Chloroform und siedendem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Erst durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 250° gelingt es den Aether in Benzylmercaptan und Ameisensäure zu spalten. Aus der heissen alkoholischen Lösung fällt Platinchlorid einen rothen, pulverigen Niederschlag, Silbernitrat einen gelben, flockigen Körper (Dennstedt[3]).

Benzylsulfacetsäure (Benzylthioglycolsäure): $C_6H_5.CH_2.S.CH_2.CO_2H$, wurde von Gabriel[4]) aus Benzylsulfhydrat, Monochloressigsäure und Natronlauge erhalten. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser in flachen Täfelchen, die bei 58—59° schmelzen. Das Silbersalz bildet feine, in heissem Wasser lösliche Nadeln. Der Aethyläther siedet zwischen 275° und 290°, er liefert bei Digestion mit Ammoniak das bei 97° schmelzende und aus heissem Wasser in grossen Platten krystallisirende Amid.

II. Aether des Benzylalkohols mit Alkoholen und mit Phenolen. 1971.

Benzylmethyläther: $C_6H_5.CH_2.O.CH_3$, ist von Sintenis[5]) durch Erwärmen von Benzylchlorid mit Methylalkohol und Kali dargestellt worden.

---

[1]) Lauth und Grimaux, Ann. Ch. (1867) **143**, 82.

[2]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Ch. (1868) **147**, 341. Cahours und Demarçay, Berl. Ber. (1876) **9**, 1610 Corr. Compt. rend. (1876) **83**, 688.

[3]) Berl. Ber. (1878) **11**, 2265.

[4]) Berl. Ber. (1879) **12**, 1641.

[5]) Sintenis, Ann. Ch. (1872) **161**, 334. Berl. Ber. (1871) **4**, 698.

Er siedet bei 167—168°. Von Chlor wird er schon in der Kälte angegriffen, es entsteht Methylchlorid und Benzaldehyd.

Benzyläthyläther[1]: $C_6H_5.CH_2.O.C_2H_5$. Er kann leicht durch Kochen von Benzylchlorid mit alkoholischer Kalilösung erhalten werden und stellt eine farblose, angenehm riechende und auf Wasser schwimmende Flüssigkeit dar, die bei 182—184° siedet (Cannizzaro). Das Verhalten dieses Aethers gegen Chlor ist von Sintenis näher untersucht. In der Kälte entsteht Aethylchlorid und Benzaldehyd, in der Siedehitze Aethylchlorid und Benzoylchlorid; bei Anwesenheit von Jod wird Aethyljodid gebildet neben einem Monochlorbenzaldehyd, der bei der Oxydation Parachlorbenzoësäure erzeugt. Ganz ähnlich wirkt, nach Paternòs Versuchen, Brom. Es entsteht zunächst Benzaldehyd, Aethylbromid und Bromwasserstoff. Der Benzaldehyd erzeugt dann mit dem Brom Benzoylbromid, während die Bromwasserstoffsäure einen Theil des Aethers spaltet und so, neben Aethylbromid, Benzylbromid liefert.

Benzyläther[2]: $(C_6H_5.CH_2)_2O$. Cannizzaro bereitete diese Verbindung, indem er Benzylalkohol mit geschmolzener und gepulverter Borsäure in zugeschmolzenen Röhren auf etwa 125° erhitzte, mit Wasser und kohlensaurem Kali die Borsäure entfernte und das getrocknete Oel destillirte. Limpricht erhielt geringe Mengen derselben Verbindung, neben verschiedenen Kohlenwasserstoffen, als er Benzylchlorid mit Wasser auf 190° erhitzte. Der Benzyläther siedet bei etwa 310°; er ist ein wasserhelles Oel, welches indigblauen Farbenschiller zeigt.

Benzylphenol: $C_6H_5.CH_2.O.C_6H_5$. Diese, den Anisolen (§. 1817) entsprechende Verbindung wurde von Lauth und Grimaux[3]) durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Phenolkalium und Alkohol auf 100° erhalten. Sie bildet kleine, perlmutterglänzende Schuppen, die bei 40° schmelzen. Sintenis fand, dass dieser Aether unzersetzt destillirt werden kann, dass er bei 286—287° siedet und bei 38—39° schmilzt. Von concentrirter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure wird er in höherer Temperatur zerlegt in Phenol und Benzylchlorid resp. Benzylbromid. Von Chlor und von Brom wird er schon in der Kälte angegriffen. Die Zersetzung erfolgt hier in anderer Weise wie bei dem Benzylmethyl- und dem Benzyläthyl-äther, es entstehen nämlich, neben Benzylchlorid oder Benzylbromid, Substitutionsproducte des Phenols. Auch Jod wirkt in dieser Richtung. Lässt man auf Benzylphenol in alkoholischer Lösung und bei Anwesenheit von Quecksilberoxyd Chlor oder Brom einwirken, so wird die Spaltung vermieden und es entstehen Substitutionsproducte. Das so erhaltene Benzyl-monochlorphenol bildet lange farblose Nadeln, die bei 70—71° schmelzen; das Benzyl-monobromphenol krystallisirt ebenfalls in Nadeln, es schmilzt bei 59—59°,5 (Sintenis).

---

[1]) Sintenis l. c. Paterno, Gaz. chim. ital. (1871) **1**, 586.

[2]) Cannizzaro, Ann. Ch. (1854) **92**, 115. Limpricht, ibid. (1866) **139**, 307.

[3]) Ann. Ch. (1867) **143**, 81.

III. Benzylamine[1]). 1972.

Das Radical des Benzylalkohols kann, als einwerthiges Alkoholradical, successive die drei Wasserstoffatome des Ammoniaks ersetzen und so drei verschiedene Ammoniakbasen erzeugen.

$\left.\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$	$\left.\begin{matrix} C_6H_6.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$	$\left.\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\right\} N$
Benzylamin.	Dibenzylamin.	Tribenzylamin.

Das Benzylamin: $C_6H_5.CH_2.NH_2$, ist isomer mit den §. 1697 beschriebenen Toluidinen: $C_6H_4\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}\right.$; denkt man sich in diesen die Wasserstoffatome der Amidgruppe durch Benzyl ersetzt, so hätte man Benzyltoluidine und Dibenzyl-toluidine. Eines der letzteren ist von Cannizzaro dargestellt worden; es ist isomer mit dem Tribenzylamin und wird weiter unten beschrieben.

Das Tribenzylamin wurde schon 1856 von Cannizzaro durch Einwirkung von Benzylchlorid auf alkoholische Ammoniaklösung dargestellt; 1865 zeigte derselbe Chemiker, dass bei dieser Reaction die drei Benzylamine gleichzeitig gebildet werden. Inzwischen hatte Mendius (1862) das Benzylamin aus Benzonitril: $C_7H_5N = C_6H_5.CN$ durch Wasserstoffzufuhr dargestellt, indem er Benzonitril in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure behandelte. Limpricht untersuchte später die drei aus Benzylchlorid dargestellten Basen näher; Brunner studirte die Zersetzungsproducte des Di- und des Tribenzylamins. Hofmann hat das Benzylamin als Nebenproduct erhalten, als er Nitrobenzonitril mit Zink und Salzsäure zu Amidobenzonitril reducirte; er hat ausserdem gezeigt, dass das aus Benzonitril darstellbare Thiobenzamid bei Einwirkung von Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung Benzylamin liefert. Vortheilhaft lässt sich Benzylamin gewinnen durch Behandeln des Cyansäure-Benzyläthers (§. 1977) mit Kalihydrat (Strakosch).

Bei Einwirkung von Benzylchlorid auf alkoholisches Ammoniak werden stets die drei Benzylamine gleichzeitig gebildet, meist überwiegt das Tribenzylamin. Die Trennung der verschiedenen Basen gelingt am besten durch wiederholte Krystallisation der salzsauren Salze aus Alkohol und aus Wasser.

Das Benzylamin ist flüssig. Es wird mit Leichtigkeit rein erhalten durch Behandlung des Benzylacetamids mit alkoholischer Kalilauge (Rudolph[2]) und siedet constant bei 185°, spec. Gew. 0,990. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich. Das Dibenzylamin stellt ein farbloses, dickflüssiges Liquidum dar; spec. Gew. 1,033. Es löst sich leicht in Weingeist und Aether, nicht in Wasser. Es siedet etwas über 300°,

---

[1]) Cannizzaro, Ann. Ch. (1865) **134**, 128; (1865) Suppl. IV. 24, 80. Mendius, ibid. (1862) **121**, 144. Limpricht, ibid. (1867) **144**, 304. Brunner, ibid. (1869) **151**, 133. Rhode, ibid. (1869) **151**, 366. Hofmann, Berl. Ber. (1868) **1**, 197. Strakosch, Berl. Ber. (1872) **5**, 692. Spica, Berl. Ber. (1877) **10**, 888 Corr. Gazz. chim. ital. (1877) **7**, 99. Ruoff, Berl. Ber. (1876) **9**, 1483.

[2]) Berl. Ber. (1879) **12**, 1297.

wird aber dabei theilweise zersetzt. Das Tribenzylamin bildet gewöhnlich grosse, weisse Blätter, kann aber auch in monoklinen Tafeln erhalten werden (Pannebianco[1]), die sich leicht in Aether und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, nicht in Wasser lösen. Es schmilzt bei 91° und erleidet bei starker Hitze Zersetzung.

Die drei Benzylamine verhalten sich wie einsäurige Ammoniakbasen; sie geben mit Säuren krystallisirbare Salze und ausserdem krystallisirbare Doppelchloride mit Platin etc.

Das Benzylamin und das Dibenzylamin werden von Benzylchlorid leicht in Dibenzylamin und resp. Tribenzylamin übergeführt. Umgekehrt entzieht Salzsäure den an Benzyl reicheren Basen einen Theil dieses Radicals in Form von Benzylchlorid und bildet so die an Benzyl ärmere Base.

$$(C_6H_5.CH_2)_3N.HCl + HCl = C_6H_5.CH_2Cl + (C_6H_5.CH_2)_2HN.HCl$$

$$(C_6H_5.CH_2)_2HN.HCl + HCl = C_6H_5.CH_2Cl + (C_6H_5.CH_2)H_2N.HCl.$$

Bei dem salzsauren Tribenzylamin ist diese Zersetzung durch trockenen Chlorwasserstoff bei 250° vollständig; das salzsaure Dibenzylamin dagegen wird bei 260° nur unvollständig zerlegt und es tritt dabei eine durch die Hitze veranlasste weitere Zersetzung ein (Limpricht).

Brom oder Jod wirken bei Anwesenheit von Wasser insofern in ähnlicher Weise, als ebenfalls Benzyl entzogen wird, dabei wird jedoch, neben Brom- oder Jod-wasserstoff, Benzaldehyd gebildet. Z. B.:

$$(C_6H_5.CH_2)_3N + Br_2 + H_2O = (C_6H_5.CH_2)_2HN.HBr + C_6H_5.CHO + HBr$$

$$(C_6H_5.CH_2)_2HN + J_2 + H_2O = (C_6H_5.CH_2)H_2N.HJ + C_6H_5.CHO + HJ.$$

Durch energisches Chloriren wird das Tribenzylamin zersetzt, wobei Perchlorbenzol, Perchlormethan und freier Stickstoff auftreten (Ruoff).

Durch Einwirkung von Aethyljodid auf Benzylamin oder Dibenzylamin können äthylhaltige Benzylamine bereitet werden. Entsprechende Körper, die nur an Stelle von Aethyl den Phenyl- oder Tolylrest enthalten, entstehen bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Anilin oder Toluidin. Schwefelsäureanhydrid oder rauchende Schwefelsäure erzeugen mit den drei Benzylaminen organische Schwefelsäuren, deren Constitution noch nicht ermittelt ist. Bei der oben erwähnten Zersetzung des Dibenzylamins und namentlich des Tribenzylamins destilliren Toluol, Dibenzyl und Stilben über, im Rückstand ist eine Base, die Lophin zu sein scheint; aus dem alkoholischen, mit Salzsäure versetzten Auszug des Rückstandes wurden wohl ausgebildete, bei 230° schmelzende Krystalle erhalten, die die Zusammensetzung des Tetrabenzylammoniumchlorids: $(C_6H_5.CH_2)_4NCl$ besassen (Brunner).

Eine interessante Zersetzung erleidet das Dibenzylamin bei Einwirkung von salpetriger Säure, oder auch das Tribenzylamin bei Einwirkung von Salpetersäure; dabei wird nämlich Nitrosodibenzylamin erzeugt, eine dem sog. Nitrosoäthylin entsprechende Verbindung, welches in analoger Weise aus Diäthylamin gebildet wird:

---

[1]) Gazz. chim. ital. (1878) 8, 354.

$$(C_7H_7)_2HN + NO_2H = (C_7H_7)_2N_2O + H_2O$$
Dibenzylamin — Nitrosodibenzylamin.

$$(C_7H_7)_3N + NO_2H = (C_7H_7)_2N_2O + C_7H_6O + H_2O$$
Tribenzylamin. — Nitrosodibenzylamin. — Benzaldehyd.

Das Nitrosodibenzylamin gehört einer eigenthümlichen Klasse von Verbindungen an. Seine Constitution kann durch folgende Structurformel ausgedrückt werden: $(C_6H_5.CH_2)_2N-N=O$; man könnte es also, im Sinn der Typentheorie, auch durch die Formel ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \\ NO \end{matrix}\right\} N.$$

Darstellung und Trennung der Benzylamine. Stellt man Benzylchlorid mit alkoholischem Ammoniak zusammen, so wird verhältnissmässig viel Benzylamin gebildet; erhitzt man dagegen im Wasserbad, so entsteht Tribenzylamin in überwiegender Menge. Das Rohproduct enthält das Tribenzylamin (wenigstens bei starkem Ammoniaküberschuss) in freiem Zustand, zum grössten Theil in Form weisser blättriger Krystalle, die durch directes Umkrystallisiren oder durch Zusatz von Aether zu der mit Wasser vermischten Masse, Abdunsten des Aethers und Krystallisation gereinigt werden können. — Eine Trennung der drei Basen gelingt, nach Limpricht, am besten durch Darstellung der salzsauren Salze und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol. In diesem Lösungsmittel ist das Salz des Tribenzylamins am wenigsten, das des Dibenzylamins leichter, das des Benzylamins noch leichter löslich. Dibenzylamin und Tribenzylamin werden als salzsaure Salze leicht durch Wasser getrennt; das salzsaure Dibenzylamin ist in der Siedehitze ziemlich leicht, das salzsaure Tribenzylamin kaum löslich. Cannizzaro trennt das Benzylamin vom Dibenzylamin dadurch, dass er die freien Basen mit Kohlensäure behandelt. Das Benzylamin erzeugt ein festes kohlensaures Salz, dem durch trockenen Aether das freie Dibenzylamin entzogen werden kann. Bei einem grossen Ueberschuss von Mono- über Di- und Tribenzylamin entfernt man letztere, nach Strakosch[1]), indem man das Gemenge mit warmer Salzsäure behandelt; das salzsaure Tribenzylamin bleibt ungelöst, und aus der Lösung krystallisirt salzsaures Dibenzylamin rasch aus; die Mutterlauge enthält reines salzsaures Benzylamin. Man kann auch das Gemenge der drei Basen mit Wasser behandeln, in dem sich nur das Monobenzylamin auflöst, während Di- und Tribenzylamin zurückbleiben.

Verbindungen der Benzylamine. Von den Salzen der Benzylamine sind die folgenden näher beschrieben:

Das Benzylamin bildet in Wasser und Alkohol lösliche Salze. Das Chlorid: $(C_7H_7)H_2N.HCl$ krystallisirt in dünnen Blättchen, die bei 240° schmelzen (Spica). Das Platindoppelchlorid entsteht aus concentrirten Lösungen allmählich als körnig krystallinischer Niederschlag; durch Umkrystallisiren erhält man orangefarbene Tafeln. Goldchlorid erzeugt eine in Wasser lösliche Doppelverbindung,

---

[1]) Berl. Ber. (1872) 5, 693.

die in goldgelben Nadeln anschiesst; ein Quecksilberdoppelchlorid wird aus alkoholischen Lösungen in strahlenförmig vereinigten Nadeln erhalten. Das Benzylaminbromid wird durch Aether aus der alkoholischen Lösung krystallinisch gefällt.

Das Benzylamin zieht aus der Luft leicht Kohlensäure an und giebt ein krystallinisches, in Aether unlösliches Carbonat. Das schwefelsaure Salz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in compacten, durchsichtigen Krystallen. Die wässrige Lösung des Benzylamins reagirt stark alkalisch; sie fällt Eisenoxyd-, Zink- und Thonerdesalze.

Dibenzylamin: $(C_7H_7)_2HN$. Das Chlorid bildet bei freiwilligem Verdunsten der alkoholischen Lösung grosse Prismen, beim Erkalten der alkoholischen oder wässrigen Lösung dünne Blätter oder auch Krusten. Es schmilzt bei 256° und ist in der Hitze in Alkohol und Wasser leicht, in der Kälte weniger löslich, unlöslich in Aether. Mit Platinchlorid erzeugt es in concentrirter Lösung einen gelben Niederschlag, der sich bald zu orangefarbenen Nadeln umsetzt. Das Bromid bildet perlmutterglänzende Blätter, die bei 266° schmelzen; das Jodid schmilzt bei 224° und krystallisirt in Prismen. Das Nitrat ist schwerer löslich als die anderen Salze und kann durch Fällung dargestellt werden. Es krystallisirt in flachen Prismen oder Nadeln, die bei 180° schmelzen.

Das Tribenzylamin: $(C_6H_5.CH_2)_3N$, bildet sehr gut krystallisirende Salze, die von Pannebianco[1]) krystallographisch untersucht wurden. Das salzsaure Salz, dargestellt durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung von Tribenzylamin, ist in Wasser schwer löslich, schmilzt bei etwa 208° und krystallisirt im tetragonalen System. Mit Platinchlorid liefert es ein monoklines Doppelsalz von orangerother Farbe: $[(C_7H_7)_3N.HCl]_2.PtCl_4$. Das Tribenzylaminnitrat bildet bei 124° schmelzende, rhombische Krystalle. Tribenzylaminsulfat ist in Alkohol löslich, unlöslich in Wasser und Aether, es wird in monoklinen, bei 106—107° schmelzenden Krystallen erhalten. Tribenzylaminalaun: $Al_2[(C_7H_7)_3NH]_2(SO_4)_4 + 24H_2O$, schmilzt bei 110° in seinem Krystallwasser und beginnt bei 120° sich zu zersetzen.

Setzt man Brom zu in Aether gelöstem Tribenzylamin, so scheidet sich eine gelbe nicht krystallisirende Verbindung aus, die ein Tribromid zu sein scheint: $(C_7H_7)_3N.Br_3$ (?).

Die bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid oder von rauchender Schwefelsäure auf die Benzylamine entstehenden Sulfosäuren sind, wie oben schon angedeutet, nur wenig untersucht. Aus Benzylamin und rauchender Schwefelsäure erhielt Limpricht eine Sulfosäure, deren Kalksalz zu der Formel: $C_7H_8NSO_4M$ führt. Das Barytsalz der aus Dibenzylamin dargestellten Sulfosäure scheint der Formel: $C_{14}H_{13}NS_2O_6M$ zu entsprechen. Für die aus Tribenzylamin entstehenden Sulfosäuren konnten die Formeln noch weniger festgestellt werden.

1973. Nitrosodibenzylamin[2]): $(C_7H_7)_2N_2O = (C_6H_5.CH_2)_2N—N=O$. Man erhält diese Verbindung am besten durch mehrstündiges Kochen einer concentrirten alkoholischen Lösung von Tribenzylamin mit $^1/_8$ Volum käuflicher roher Salpetersäure. Das anfangs ölige, dann krystallinisch erstarrende Product wird mit Wasser gewaschen und aus Aether oder Alkohol um-

[1]) Gazz. chim. ital. (1878) 8, 354.
[2]) Rhode, Ann. Ch. (1869) **151**, 366.

krystallisirt. Die Verbindung bildet farblose dünne Blättchen oder Tafeln, die bei 52° schmelzen; sie löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether.

Das Nitrosodibenzylamin besitzt keine basischen Eigenschaften; beim Erhitzen in Salzsäuregas, oder bei Einwirkung von Salzsäure auf die ätherische oder alkoholische Lösung entsteht salzsaures Dibenzylamin. Auch bei Behandlung mit Natriumamalgam oder mit Zinn und Salzsäure wird Dibenzylamin erzeugt:

$$(C_7H_7)_2N.NO + 3H_2 = (C_7H_7)_2HN + NH_3 + H_2O.$$

Brom erzeugt mit Nitrosodibenzylamin die bromwasserstoffsauren Salze gebromter Dibenzylamine.

Cyanbenzylamin: $(C_6H_5.CH_2.NH_2)_2(CN)_2$. Leitet man trocknes Cyangas in eine kalt gehaltene Benzylaminlösung, so färbt sich die Flüssigkeit bräunlich, und nach mehreren Stunden setzt sich das Additionsproduct zu Boden, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Das so erhaltene Cyanbenzylamin stellt farblose glänzende Krystalle dar, die in Wasser unlöslich, dagegen löslich in Alkohol und Aether sind, und bei 140° schmelzen. Das salzsaure Salz $(C_6H_5.CH_2.NH_2)_2(CN)_2$, 2HCl scheidet sich in weissen, seideglänzenden Nadeln beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit Salzsäure aus. Es ist in Wasser und Alkohol löslich und bildet mit Platinchlorid eine krystallinische Doppelverbindung. Welche rationelle Formel möglicher Weise den Additionsproducten von Cyan an aromatische Amine zukommt, ist bei Cyananilin besprochen (Strakosch [1]). 1974.

Dem Cyanamid entsprechende Abkömmlinge des Dibenzylamins und des Benzylamins können durch Einwirkung von Chlorcyan auf die alkoholischen oder ätherischen Lösungen der Basen erhalten werden.

Benzylcyanamid: $C_6H_5.CH_2.NH.CN$. Leitet man trocknes Chlorcyan in eine abgekühlte ätherische Lösung von Benzylamin, so entsteht neben salzsaurem Benzylamin das Benzylcyanamid, das aus Aether in durchsichtigen Platten krystallisirt. Es schmilzt bei 33°, ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether und verwandelt sich beim Kochen mit Salzsäure in Monobenzylharnstoff. Die Krystalle von Benzylcyanamid gehen freiwillig, rascher beim Erwärmen im Wasserbad, in das polymere Tribenzylmelamin über, das weit höher als das Benzylcyanamid schmilzt. Das salzsaure Tribenzylmelamin: $(C_6H_5.CH_2)_3(NH)_3(CN)_3.2HCl$, ist in Wasser schwer, in Salzsäure und Alkohol leichter löslich und dient zur Reindarstellung der freien Base, die in Blättern krystallisirt, und eine Platin-Doppelverbindung zu liefern vermag. In alkoholischer Lösung mit salzsaurem Benzylamin gekocht, geht das Benzylcyanamid in Dibenzylguanidin über (Strakosch [1]).

Das Cyandibenzylamin: $(C_7H_7)_2(CN)N$ bildet grosse blätterige Krystalle, die bei 53—54° schmelzen (Limpricht [2]).

Dibenzylguanidin: $NH.C\lt{}^{NH.CH_2.C_6H_5}_{NH.CH_2.C_6H_5}$, entsteht beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Benzylcyanamid mit salzsaurem Benzylamin

[1]) Berl. Ber. (1872) 5, 692.
[2]) Ann. Ch. (1867) 144, 317.

und auch beim Einleiten von Chlorcyan in reines, trockenes Benzylamin. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt die Base farblose Blätter oder Platten dar, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind und bei 100° schmelzen. Das salzsaure Salz, $NH.C(NH.C_6H_5.CH_2)_2$, HCl, ist in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich, mit Natronlauge scheidet sich die freie Base als bald erstarrendes Oel aus, mit Platinchlorid bildet es ein krystallisirbares Doppelsalz (Strakosch [1]).

1975. Benzyldiäthylamin: $(C_7H_7)(C_2H_5)_2N$, findet sich, nach Ladenburg und Struve, unter den Producten der Einwirkung von Jodäthyl auf Benzylamin. V. Meyer stellt es dar, indem er gleiche Molecüle Benzylchlorid und Diäthylamin im geschlossenen Rohr im Wasserbad digerirt, das erhaltene Chlorid nach Beseitigung unverbundenen Chlorbenzyls mit Natron zerlegt und das abgeschiedene Oel über Natronstücke rectificirt. Die freie Base ist ein farbloses, wasserhelles Oel, dessen Siedepunkt bei 209° (L. u. Str.) und bei 210—211° (V. M.) angegeben wird.

Benzyltriäthylammoniumchlorid wird als weisse, krystallinische Masse bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Triäthylamin erhalten, ferner entsteht es aus dem entsprechenden Jodid, von dem sogleich die Rede sein wird, bei der Behandlung mit Silberoxyd und Chlorwasserstoffsäure. Mit Platinchlorid bildet es ein Platindoppelsalz: $[N(C_6H_5.CH_2)(C_2H_5)_3Cl]_2PtCl_4$, das aus heissem Wasser in zu Büscheln vereinigten Prismen krystallisirt. Benzyltriäthylammoniumjodid: $N(C_6H_5.CH_2)(C_2H_5)_3J$, wird aus dem Chlorid durch Behandlung mit Silberoxyd und Jodwasserstoff, Kochen der Lösung mit Thierkohle, Durchschütteln mit Aether und Verdampfen der gebliebenen wässrigen Lösung zur Trockne erhalten. Ferner entsteht es, neben den jodwasserstoffsauren Salzen von Benzyldiäthylamin und Benzylamin, bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Benzylamin, bei der Reaction von Jodäthyl auf Benzyldiäthylamin und von Jodbenzyl auf Triäthylamin. Es bildet, langsam krystallisirt, farblose, harte Krystalle von grosser Schönheit, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Bei der Destillation spaltet es Jodbenzyl ab. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Jodids mit einer alkoholischen Jodlösung, so krystallisiren prachtvolle, schwarzblaue, metallisch glänzende Prismen eines Trijodids: $N(C_6H_5.CH_2)(C_2H_5)_3J_3$ aus, die bei 88° schmelzen. Verdampft man eine mit Jodwasserstoffsäure versetzte Lösung des Monojodids an der Luft, so scheiden sich, in Folge der allmählichen Zersetzung der Jodwasserstoffsäure durch den Sauerstoff, kleine Mengen Trijodid aus. Das aus dem Monojodid durch Doppelzersetzung dargestellte Pikrat bildet, aus Wasser umkrystallisirt, hübsche, gelbe Nadeln, die unter 100° schmelzen.

Die Darstellung des Benzyltriäthylammoniumjodids und einiger besonders charakteristischen Verbindungen desselben auf den verschiedenen eben angeführten Wegen war unternommen worden, um die Frage zu entscheiden, ob sowohl bei der Einwirkung von Chlorbenzyl auf Triäthylamin, Ueberführung des entstandenen Chlorids mit Silberoxyd und Jodwasserstoffsäure in das Jodid, als auch bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Benzylamin verschiedene oder identische Jodide entstehen. Die entscheidende Beantwortung dieser Frage schien für die Valenztheorie von besonderem Interesse zu sein, da V. Meyer und Lecco [2]) gefunden hatten, dass Dimethyldiäthylammoniumjodid (aus Dimethylamin und Jodäthyl) und Diäthyl-

[1]) Berl. Ber. (1872) **5**, 695.

[2]) V. Meyer u. Lecco, Ann. Ch. (1876) **180**, 173. vgl. W. Lossen. ibid. (1876) **181**, 364.

dimethylammoniumjodid (aus Diäthylamin und Jodmethyl) identisch seien. Als Resultat der von Ladenburg einerseits und von V. Meyer andrerseits angestellten Versuche lässt sich etwa Folgendes anführen: Auf beiden Wegen können offenbar identische Jodide erhalten werden. Allein Ladenburg ist der Ansicht, dass beim Abdampfen der ursprünglichen Lösung desjenigen Jodides, das durch Einwirkung von Silberoxyd und Jodwasserstoffsäure auf das Chlorid aus Chlorbenzyl und Triäthylamin gewonnen ist, eine Umwandlung des zuerst gebildeten Jodides in das oben beschriebene erfolge. Victor Meyer dagegen sucht den Nachweis zu liefern, dass die Erscheinung, aus der von Ladenburg eine solche Umlagerung gefolgert wurde, ihre Ursache in nicht entfernten Verunreinigungen der betreffenden Lösung des gewöhnlichen Jodides habe [1].

Das Aethyl-dibenzylamin: $(C_7H_7)_2(C_2H_5)N$ wurde von Limpricht durch Erhitzen von Benzylamin mit Aethyljodid und Alkohol auf 110° dargestellt. Die freie Base ist ölförmig, sie bildet ein in Wasser leicht lösliches, in kleinen Warzen krystallisirendes Chlorid.

Benzyl-anilin: $C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_5$. Es wurde von Fleischer [2]) durch Erhitzen von Benzylchlorid (1 Mol.) mit Anilin (2 Mol.) auf 160° erhalten. Die freie Base krystallisirt aus heissem Weingeist in farblosen vierseitigen Prismen, die bei 32° schmelzen. Die geschmolzene Base erstarrt noch nicht bei 12°; sie siedet über 310°, im luftverdünnten Raum zwischen 200° und 220°. Das salzsaure und das oxalsaure Salz wurden krystallisirt erhalten; sie werden beide durch Wasser zersetzt; ein Platindoppelchlorid konnte nicht dargestellt werden; eine Verbindung mit Cadmiumchlorid $C_{13}H_{13}N.CdCl_2$ bildet weisse büschelförmige Nadeln. Chlorbenzoyl erzeugt ein schön krystallisirendes benzoylhaltiges Anilid: $C_6H_5.CH_2.N.C_6H_5.C_7H_5O$ (§. 2057). 1976.

Das Dimethylphenylbenzylammoniumoxydhydrat: $N(C_6H_5.CH_2)(C_6H_5)(CH_3)_2.OH$ wird aus seinem Chlorid nicht durch Silberoxyd in Freiheit gesetzt, kann aber als syrupdicke Masse, die bei der trockenen Destillation in Benzylalkohol und Dimethylanilin zerfällt, erhalten werden, wenn man das Chlorid mittelst Silbersulfat zersetzt, das Sulfat durch Barythydrat zerlegt und das Filtrat eindampft. Das Chlorid: $N(C_6H_5.CH_2)(C_6H_5)(CH_3)_2Cl$ entsteht beim Zusammentreffen von Benzylchlorid und Dimethylanilin, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur vereinigen. Aus Alkohol oder Wasser krystallisirt das Chlorid in tafelförmigen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 110° liegt. Beim Erhitzen verflüchtigt sich die Substanz, indem sie in ihre Componenten, Chlorbenzyl und Dimethylanilin, zerfällt. Mit Platinchlorid erhält man ein Doppelsalz in Form eines hellgelb gefärbten, pulvrigen Niederschlages. Wird das Chlorid im geschlossenen Rohr auf 220—230° erhitzt, so erfährt es eine, den von A. W. Hofmann beobachteten Atomumlagerungen analoge Veränderung, allein die Natur der entstehenden Producte ist noch nicht hinlänglich aufgeklärt (Michler und Gradmann [3]).

---

[1]) Ladenburg u. Struve, Berl. Ber. (1877) **10**, 43; Ladenburg, ibid. (1877) **10**, 561, 1153, 1634. V. Meyer, ibid. (1877) **10**, 309, 964, 1291.

[2]) Ann. Ch. (1866) **138**, 225.

[3]) Berl. Ber. (1877) **10**, 2078.

Dibenzyl-toluidin: $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5.CH_2)_2N.C_6H_4.CH_3 = \left.\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \\ CH_3.C_6H_4 \end{matrix}\right\} N.$

Cannizzaro[1]) erhielt diese Verbindung, indem er Benzylchlorid (2 Mol.) mit Toluidin (1 Mol.) und Alkohol auf 100° erhitzte. Die Base krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 54,5° bis 55° schmelzen; ihre Salze werden von Wasser zerlegt. Das in Alkohol leicht lösliche Chlorid bildet mit Platinchlorid eine krystallisirbare Doppelverbindung.

Dibenzylchrysoïdin (Dibenzyl-Diamidoazobenzol): $C_6H_5.N_2.C_6H_3(NH.C_7H_7)_2$ entsteht nach Witt[2]) aus Chrysoïdin (Diamidoazobenzol) und Chlorbenzyl bei 100°.

Die Benzylamine liefern, nach Limpricht, beim Erhitzen mit Anilin und Arsensäure violette Farbstoffe, die nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Diese Farbstoffe enthalten wohl das aus Benzylchlorid und Methylviolett erhaltene Benzylviolett, oder stehen demselben in ihrer Constitution sehr nahe.

1977. Benzylderivate von Säureamiden.

Benzylacetamid: $C_6H_5.CH_2.NH.C_2H_3O$, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Benzylamin mit Eisessig (Strakosch[3]), wird aber leichter erhalten durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Acetamid und Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Petroleumäther oder aus Aether (Rudolph[4]). Es bildet bei 57° schmelzende Blättchen und siedet bei 300°. Durch alkoholische Kalilauge wird es in Benzylamin übergeführt.

Dibenzyloxamid: $\begin{matrix} CO.NH.C_6H_5.CH_2 \\ | \\ CO.NH.C_6H_5.CH_2 \end{matrix}$, entsteht beim Kochen von Benzylamin mit Oxalsäureäther. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt bildet es weisse, atlasglänzende Schuppen, die in heissem Alkohol schwer, in Wasser und Aether nicht löslich sind. Es schmilzt bei 216° (Strakosch[5]).

Benzylisocyanat, Cyansäure-benzyläther: $C_6H_5.CH_2.N.CO$. Diese dem Cyansäure-aethyläther entsprechende Verbindung wurde von Letts[6]) durch Einwirkung von Benzylchlorid auf cyansaures Silber dargestellt. Sie entsteht dabei in geringer Menge neben viel Benzylisocyanurat und kann, der fast gleichen Siedepunkte wegen, von unzersetztem Benzylchlorid nicht getrennt werden. Mit Ammoniak erzeugt sie Monobenzylharnstoff, mit Wasser Dibenzylharnstoff, mit Anilin Phenylbenzylharnstoff (Letts), mit Kalihydrat Benzylamin (Strakosch).

---

1) Ann. (1865) Suppl. 4, 80.
2) Berl. Ber. (1877) 10, 657.
3) Berl. Ber. (1872) 5, 697.
4) Ibid. (1879) 12, 1297.
5) Ibid. (1872) 5, 694.
6) Ibid. (1872) 5, 91. Strakosch, ibid. (1872) 5, 692. Vgl. Ladenburg, ibid. (1877) 10, 46.

Benzylisocyanurat, Cyanursäure-Benzyläther. Diese von der dreibasischen Cyanursäure sich herleitende, mit dem Benzylisocyanat polymere Aetherart des Benzylalkohols ist das Hauptproduct der Einwirkung von Benzylchlorid auf Silbercyanat. Sie bildet weisse, bei 157° schmelzende Nadeln und siedet erst über 320°. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie Kohlensäure und Benzylamin.

Dieselbe Verbindung scheint, nach Cannizzaros Versuchen, auch bei Einwirkung von festem Chlorcyan auf Benzylalkohol zu entstehen [1]).

Benzylcarbamat, Carbaminsäure-Benzyläther [2]): $NH_2.CO.O.CH_2.C_6H_5$. Diese dem Urethan analoge Verbindung entsteht, wenn gasförmiges oder festes Chlorcyan in der Kälte auf Benzylalkohol einwirken (Cannizzaro). Sie kann auch durch Erhitzen von Benzylalkohol mit salpetersaurem Harnstoff auf 130—140° dargestellt werden (Campisi und Amato). Sie bildet farblose Blättchen, die bei 86° schmelzen.

Wirkt festes Chlorcyan in der Wärme auf Benzylalkohol, so wird, neben der eben erwähnten Verbindung, auch etwas Benzylisocyanurat erzeugt und es entsteht ausserdem ein in harten Prismen krystallisirender Körper, welchem die Formel: $C_{15}H_{14}N_2O$ zuzukommen scheint (Cannizzaro).

Benzylirte Harnstoffe. Es ist bis jetzt nicht gelungen Harnstoffe darzustellen, in denen mehr als zwei Wasserstoffatome durch Benzylreste vertreten sind, wohl aber konnten von den dibenzylirten Harnstoffen, sowohl von Harnstoff als von Sulfoharnstoff, die beiden denkbaren isomeren Körper: 1978.

$$CO{NHR \atop NHR} \text{ und } CO{NR_2 \atop NH_2} \left(\text{resp. } CS{NHR \atop NHR} \text{ und } CS{NR_2 \atop NH_2}\right)$$

das symmetrische und das unsymmetrische Substitutionsproduct erhalten werden. Ausserdem hat man auch benzylirte Selenharnstoffe dargestellt, die bei aller Analogie, die sie mit den benzylirten Sauerstoffharnstoffen und besonders Sulfoharnstoffen zeigen, sich doch durch die Leichtigkeit auszeichnen, mit der ihnen, unter Abspaltung von Selen, die Benzylreste wieder entzogen werden können.

Monobenzylharnstoff [3]): $(C_6H_5.CH_2)HN.CO.NH_2$, entsteht nach Cannizzaro, wenn Benzylchlorid mit Alkohol und cyansaurem Kalium längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser gekocht wird. Es bleibt etwas Dibenzylharnstoff ungelöst, während der Monobenzylharnstoff in Lösung geht. Er bildet sich auch, neben Diben-

---

[1]) Ibid. (1870) 3, 517.

[2]) Cannizzaro, ibid. (1870) 3, 93. Gaz. chim. ital. (1871) 1, 33. Campisi und Amato, Gaz. chim. ital. (1871) 1, 39.

[3]) Cannizzaro, Gaz. chim. ital. (1871) 1, 41. J. pr. Ch. (1871) 112, 32. Letts, Berl. Ber. (1872) 5, 91. Paternò und Spica, Berl. Ber. (1876) 9, 81 Corr. Gaz. chim. ital. (1875) 5, 388. Strakosch, Berl. Ber. (1872) 5, 694.

zylharnstoff, wenn man Benzylchlorid längere Zeit mit Harnstoff und Alkohol erhitzt. Letts erhielt dieselbe Verbindung aus dem oben beschriebenen Benzylisocyanat durch Einwirkung von Ammoniak. Paternò und Spica stellten den Monobenzylharnstoff durch kurzes Erhitzen einer Lösung von salzsaurem Benzylamin und cyansaurem Kalium dar. Ausserdem tritt er nach Strakosch beim Kochen von Benzylcyanamid mit Salzsäure auf.

Der Monobenzylharnstoff bildet schöne weisse Nadeln, die bei 147° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen, neben Harnstoff, resp. dessen Zersetzungsproducten, Dibenzylharnstoff liefern.

Symmetrischer Dibenzylharnstoff[1]: $(C_6H_5.CH_2)HN.CO.NH(C_6H_5.CH_2)$. Einige Bildungsweisen dieses Körpers wurden eben erwähnt. Er ist ausserdem von Campisi und Amato durch Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff mit Benzylalkohol, von Letts durch Zersetzung des Benzylisocyanates mit Wasser, und von Strakosch durch Entschwefeln des entsprechenden Sulfoharnstoffs (vgl. d.) erhalten worden. Der symmetrische Dibenzylharnstoff krystallisirt leicht aus siedendem Wasser, er schmilzt bei 166—167°.

Unsymmetrischer Dibenzylharnstoff: $(C_6H_5.CH_2)_2N.CO.NH_2$, wurde von Paternò und Spica dargestellt durch Erhitzen einer concentrirten Lösung äquivalenter Mengen von salzsaurem Dibenzylamin und Kaliumcyanat. Das Reactionsproduct mit Wasser gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt stellt harte, glänzende Prismen dar, die bei 124—125° schmelzen und sich wenig in kaltem Wasser, beträchtlich in siedendem Wasser und in Alkohol lösen.

Monobenzylsulfoharnstoff: $(C_6H_5.CH_2)HN.CS.NH_2$. Dieser Körper entsteht auf analoge Weise wie der monobenzylirte Harnstoff, wenn man unter den dort angegebenen Bedingungen salzsaures Monobenzylamin und Sulfocyankalium auf einander einwirken lässt. Er wird rein erhalten durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, schmilzt bei 101° und ist sehr löslich in Wasser (Paternò und Spica [2]).

Symmetrischer Dibenzylsulfoharnstoff: $(C_6H_5.CH_2)HN.CS.NH(C_6H_5.CH_2)$, bildet sich beim Digeriren von alkoholischem Benzylamin mit Schwefelkohlenstoff unter Rückflusskühlung, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet der dibenzylirte Sulfoharnstoff grosse, glänzende Tafeln, die bei 114° schmelzen, in Wasser unlöslich sind, sich aber in Alkohol und Aether lösen. Mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung entschwefelt liefert er Dibenzylharnstoff (Strakosch [3]).

Unsymmetrischer Dibenzylsulfoharnstoff: $(C_6H_5.CH_2)_2N.CS.NH_2$.

---

[1]) Campisi u. Amato, Berl. Ber. (1871) 4, 412 Corr. Gaz. chim. ital. (1871) 1, 39.
[2]) Paternò und Spica, Berl. Ber. (1876) 9, 81 Corr. Gaz. chim. ital. (1875) 5, 389.
[3]) Berl. Ber. (1872) 5, 696.

Dieselbe Reaction, die den unsymmetrischen Dibenzylharnstoff liefert, erlaubt es ohne Schwierigkeit auch den entsprechenden Sulfoharnstoff darzustellen. Man erwärmt eine concentrirte Lösung äquivalenter Mengen von salzsaurem Dibenzylamin und von Sulfocyankalium. Der neue Körper bildet lange, bei 156—157° schmelzende Nadeln und ist ziemlich löslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether (Paternò und Spica [1]).

Monobenzylselenharnstoff[2]): $C_6H_5.CH_2NH.CSe.NH_2$. Lässt man salzsaures Benzylamin und Selencyankalium in kalter wässriger oder besser alkoholischer Lösung auf einander einwirken, so bildet sich Chlorkalium und das alkoholische Filtrat liefert beim Verdunsten im Vacuum Krystalle von Monobenzylselenharnstoff. Die neue Verbindung schmilzt bei 70° unter theilweiser Zersetzung; sie ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, aber die Lösungen zersetzen sich leicht unter Abscheidung von Selen. In demselben Sinne wirken auch Säuren, selbst Essigsäure. Die Zersetzung durch Salzsäure erfolgt quantitativ nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CH_2.NH.CSe.NH_2 + HCl = CNH + Se + NH_2(C_6H_5.CH_2)HCl,$$

so dass man nach dieser Methode mit Leichtigkeit das Selen bestimmen konnte.

Unsymmetrischer Dibenzylselenharnstoff[1]): $(C_6H_5.CH_2)_2N.CSe.NH_2$ entsteht nach derselben Reaction wie die Monoverbindung, wenn man das Monobenzylamin durch Dibenzylamin ersetzt. Durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gereinigt, stellt die Verbindung dünne, farblose Prismen oder sternartig gruppirte Nadeln dar, welche in Alkohol, Aether und in heissem Wasser leicht löslich sind und bei 150° anfangen sich zu zersetzen. Gegen Säuren verhält sich der Dibenzylselenharnstoff wie die Monoverbindung. Durch Salzsäure wird aus ihm Dibenzylamin regenerirt. Aus der Entstehungsweise und der Spaltung folgt, dass die beiden Benzylgruppen mit demselben Stickstoffatom verbunden sind.

Benzylphosphine. Den Benzylaminen völlig entsprechende Phosphorverbindungen sind von Hofmann [3]) dargestellt worden. Sie entstehen beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Jodphosphonium und Zinkoxyd. Wird das Product mit Wasserdampf destillirt, so geht das Monobenzylphosphin als ölige Flüssigkeit über und kann durch Rectification gereinigt werden. Das Dibenzylphosphin bleibt im Rückstand; es wird allmählich, namentlich bei Anwesenheit von festem Alkali, krystallinisch und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein. 1979.

Das Monobenzylphosphin: $C_6H_5.CH_2.H_2P$ ist ein bei 180° siedendes Oel. Es oxydirt sich an der Luft so leicht, dass sich die Temperatur bis auf 100° erhöht und dicke weisse Nebel ausgestossen werden. Mit Jodwasserstoff erzeugt es eine krystallisirbare Verbindung; auch mit Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff vereinigt es sich, aber die Producte sind nicht krystallisirbar.

---

[1]) Paternò und Spica, l. c.

[2]) Spica, Berl. Ber. (1877) **10**, 888 Corr. Gaz. chim. ital. (1877) **7**, 90.

[3]) Berl. Ber. (1872) **5**. 100.

Das Dibenzylphosphin: $(C_6H_5.CH_2)_2HP$ bildet bei 205° schmelzende Nadeln. Es löst sich in keiner Säure und wird von Sauerstoff selbst bei erhöhter Temperatur nicht angegriffen.

Triäthylbenzylphosphoniumchlorid erhielt Hofmann [1]) bei der Einwirkung von Benzalchlorid auf Triäthylphosphin nach der Gleichung:

$$3(C_2H_5)_3P + C_6H_5.CHCl_2 + H_2O = (C_2H_5)_3P.HCl + (C_2H_5)_3(C_6H_5.CH_2).PCl + (C_2H_5)_3PO.$$

Das Platinchlorid-doppelsalz: $[(C_2H_5)_3(C_6H_5.CH_2)PCl]_2PtCl_4$ bildet kleine Blättchen, die sich aus heissem Wasser unverändert umkrystallisiren lassen.

1980. Substitutionsproducte der Benzylverbindungen.

Aus dem Benzylalkohol selbst können keine Substitutionsproducte erhalten werden, weil sowohl die Haloide als auch Salpetersäure auf diesen Alkohol, ebenso wie auf die Alkohole aus der Klasse der Fettkörper, oxydirend einwirken. Die neutralen Aetherarten des Benzylalkohols dagegen sind der directen Substitution fähig und man hat durch Einwirkung von Chlor auf Benzylchlorid zahlreiche Chlorsubstitutionsproducte und ebenso durch Einwirkung von Salpetersäure auf Benzylchlorid, Essigsäure-Benzyläther und Oxalsäure-Benzyläther verschiedene Nitrosubstitutionsproducte dargestellt. Aus den so erhaltenen substituirten Aethern können dann durch Doppelzersetzung andere Aether des substituirten Benzyls und auch Substitutionsderivate des Benzylalkohols selbst dargestellt werden. Aus den substituirten Benzylchloriden sind auch substituirte Benzylamine erhalten worden.

Die Chlorsubstitutionsproducte des Benzylchlorids können ausserdem auch noch auf anderem Weg erhalten werden; dadurch nämlich, dass man Chlorsubstitutionsproducte des Toluols bei Siedehitze mit Chlor behandelt.

Ein nitrirter Benzylalkohol entsteht, wie es scheint, auch bei Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf nitrirten Benzaldehyd.

Die einfach gechlorten und einfach nitrirten Derivate des Benzylalkohols und der Benzyläther entsprechen in Bezug auf die relative Stellung der in den Benzolkern eingetretenen Elemente oder Gruppen den aus dem Toluol darstellbaren Substitutionsproducten und auch denjenigen Substitutionsproducten der Benzoësäure, die man als Paraderivate bezeichnet; sie liefern bei der Oxydation Parachlorbenzoësäure resp. Paranitrobenzoësäure. Die relative Stellung der Chloratome in den an Chlor reicheren Substitutionsproducten des Benzylchlorids etc. ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt.

Nähere Angaben liegen über folgende Substitutionsproducte der Benzylverbindungen vor:

1981. Substituirte Benzylalkohole. Chlorderivate. Der Theorie nach sind, wenn man von Isomerieen absieht, fünf Chlorsubstitutionsproducte

---

[1]) Ann. Ch. (1861) Suppl. 1, 323.

des Benzylalkohols möglich. Diese fünf Substitutionsproducte finden alle in dargestellten Körpern ihre Vertreter.

p-Chlorbenzylalkohol [1]: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CH_2.OH\\ [4]\,Cl.\end{cases}$; erhalten durch Erhitzen von Essigsäure-p-Chlorbenzyläther mit Ammoniak auf 160° (Neuhof; Beilstein und Kuhlberg) oder durch Kochen von p-Chlorbenzylchlorid mit Wasser (Jackson und Field), bildet grosse weisse Spiesse, die bei 70,°5 (J. u. F.) schmelzen und sich in siedendem Wasser nur wenig lösen. Durch Oxydation geht er in p-Chlorbenzoësäure über.

m-p-Dichlorbenzylalkohol [2]: $C_6H_3\begin{cases}[1]\,CH_2.OH\\ [3,4]\,Cl_2\end{cases}$. Durch Erhitzen des entsprechenden Essigäthers mit Ammoniak auf 180° dargestellt, krystallisirt in blendend weissen, seideglänzenden Nadeln und schmilzt bei 77°.

Trichlorbenzylalkohol [3]: $C_6H_2Cl_3.CH_2.OH$, entsteht beim Erhitzen von Trichlorbenzylchlorid mit essigsaurem Kalium auf 150—160°; er kann wie die vorhergehenden Verbindungen aus heissem Wasser umkrystallisirt werden, ist aber noch nicht völlig rein erhalten worden. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht er in α-Trichlorbenzoësäure (Schmp. 163°) über.

Tetrachlorbenzylalkohol [3]: $C_6HCl_4.CH_2.OH$, wurde in derselben Weise aus Tetrachlorbenzylchlorid dargestellt.

Pentachlorbenzylalkohol [3]: $C_6Cl_5.CH_2.OH$, in entsprechender Weise aus Pentachlorbenzylchlorid erhalten, krystallisirt in feinen, weissen, kurzen Nadeln, schmilzt bei 193° und ist selbst in siedendem Alkohol wenig löslich. Bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure wird der fünffach chlorirte Benzylalkohol völlig verbrannt.

Von Brom-substituirten Benzylalkoholen ist nur einer bekannt, der p-Brombenzylalkohol [4]: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CH_2.OH\\ [4]\,Br\end{cases}$. Nach Jackson und Lowery wird dieser Körper am einfachsten erhalten, indem man p-Brombenzylbromid mit Wasser so lange am Rückflusskühler kocht, bis die Flüssigkeit keine die Augen angreifenden Dämpfe mehr entwickelt. Man kann ihn auch durch Erhitzen von p-Brombenzylacetat mit wässrigem Ammoniak auf 150° erhalten. Der Alkohol bildet lange farblose, elastische, flache Nadeln mit einem schönen, perlartigen Glanz und unangenehmem Geruch. Er schmilzt bei 69°, lässt sich mit Wasserdampf, aber langsam, destilliren und ist sehr wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

---

[1] Beilstein und Kuhlberg, Ann. Ch. (1868) **147**, 344. Neuhof, ibid. (1868) **146**, 322. Jackson und Field, Berl. Ber. (1878) **11**, 905.

[2] Beilstein und Kuhlberg, Ann. Ch. (1868) **147**, 351.

[3] Beilstein und Kuhlberg, Ann. Ch. (1869) **152**, 241.

[4] Jackson und Lowery, Berl. Ber. (1877) **10**, 1209.

Jodderivate sind nur durch den p-Jodbenzylalkohol: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CH_2.OH\\ [4]\,J\end{cases}$ vertreten. Er wird entweder direct aus p-Jodbenzylbromid durch Behandlung mit kochendem Wasser dargestellt, oder so, dass man zunächst das Bromid in das Acetat (dasselbe scheint ein Oel zu sein, das sich sehr leicht durch Behandeln mit Wasser in den Alkohol umwandelt) überführt und dieses mit wässrigem Ammoniak verseift. Aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt bildet er weisse, seideglänzende Schuppen von unangenehmem Geruch, die bei 71°,75 schmelzen und wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich sind (Jackson und Mabery [1]).

Nitroderivate. Man kennt nur Mono- und Binitrobenzylalkohol; von dem ersteren, wie es scheint, zwei isomere Modificationen.

p-Mononitrobenzylalkohol [2]): $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CH_2.OH\\ [4]\,NO_2\end{cases}$. Man erhitzt Essigsäure-nitrobenzyläther mit wässrigem Ammoniak auf 100° und krystallisirt die gebildeten Krystalle aus Wasser um. Glänzende, farblose, feine Nadeln, die sich im Licht färben und sich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser lösen. Schmp. 93°. Beim Behandeln mit Oxydationsmitteln geht er in p-Nitrobenzoësäure über.

Ob das unkrystallisirbare Product (Siedep. 178—180° bei 3^{mm} Quecksilberhöhe), welches Grimaux durch Behandeln von Nitrobenzaldehyd mit alkoholischem Kali neben nitrobenzoësaurem Kalium erhielt, wirklich ein Mononitrobenzylalkohol ist, ist noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Jedenfalls müsste der so erzeugte Körper mit dem eben beschriebenen nur isomer sein, insofern aus nitrirtem Bittermandelöl bei der Oxydation nicht Para-, sondern Metanitrobenzoësäure entsteht.

Dinitrobenzylalkohol [3]): $C_6H_3(NO_2)_2CH_2.OH$, wurde durch Einwirkung höchst concentrirter Salpetersäure auf p-Mononitrobenzylalkohol erhalten, also ist die eine Nitrogruppe in Parastellung zur CH_2.OH-Gruppe. Er schmilzt bei 71°, löst sich leicht in Alkohol, nur sehr wenig in Wasser und krystallisirt in Nadeln.

Die Darstellung amidirter Benzylalkohole gelang bis jetzt nicht.

1982. Substituirte Benzylchloride, etc.

Gechlorte Benzylchloride. Der Theorie nach sind fünf schon in der empirischen Zusammenstellung verschiedene Chlorsubstitutionsproducte des Benzylchlorides denkbar, und es sind dermalen auch fünf verschieden zusammengesetzte, gechlorte Benzylchloride dargestellt.

Die Theorie deutet dabei zahlreiche Fälle von Isomerie für gechlorte Benzylchloride von gleicher empirischer Zusammensetzung an, für welche die

---

[1]) Berl. Ber. (1878) **11**, 55.

[2]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Ch. (1868) **147**, 343. Grimaux, ibid. (1868) **145**, **46**.

[3]) Beilstein und Kuhlberg, ibid. (1868) **147**, 351.

Verschiedenheit durch verschiedene Stellung der substituirenden Chloratome in Bezug auf die kohlenstoffhaltige Seitenkette bedingt ist.

Die mit diesen Körpern isomeren anderen Chlorderivate des Toluols sind bereits §§ 1632 u. f. zusammengestellt.

Dass die gechlorten Benzylchloride auf zwei Arten dargestellt werden können, wurde oben bereits besprochen. Sie können einerseits durch Einwirkung von Chlor auf Benzylchlorid bei Anwesenheit von Jod in der Kälte und andrerseits durch Behandeln der gechlorten Toluole mit Chlor in der Siedehitze erhalten werden. Die letztere Methode wurde von Beilstein und Kuhlberg als die bessere empfohlen und ist auch bei den neueren Untersuchungen fast ausnahmslos angewendet worden.

Beim Chloriren des Toluols in der Kälte entsteht immer neben p-Chlortoluol auch o-Chlortoluol[1]); zwei Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind und durch fractionirte Destillation nicht von einander getrennt werden können, da sie fast übereinstimmende Siedepunkte besitzen. Leitet man daher in das so gewonnene, siedende Chlortoluol Chlor ein, so muss ein mit o-Chlorbenzylchlorid verunreinigtes p-Chlorbenzylchlorid resultiren. Die Angaben, die bis vor kurzem über substituirte Monochlorbenzylverbindungen vorlagen, stammen aus einer Zeit, in der man diesen Isomerieverhältnissen und den durch sie veranlassten Complicationen noch nicht gehörig Rechnung trug. Es ist also natürlich, dass die älteren Angaben über physikalische Constanten, besonders über die Schmelzpunkte, der durch Doppelzersetzung aus dem mit o-Chlorbenzylchlorid verunreinigten p-Chlorbenzylchlorid gewonnenen Derivate theilweise beträchtlich von den Ergebnissen neuerer Versuche, bei denen man von reinen Chlortoluolen ausging, abweichen.

p-Monochlorbenzylchlorid[2]): $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CH_2Cl\\ [4]\,Cl\end{cases}$. In unreinem Zustande ist dieser Körper offenbar schon vor ziemlich langer Zeit bereitet worden, denn die von Beilstein beobachtete Bildung von Monochlorbenzylsulfhydrat und das von Naquet nachgewiesene Entstehen von Monochlorbenzyläthyläther können nur durch die an sich sehr wahrscheinliche Annahme gedeutet werden, dass das von beiden Chemikern verarbeitete Bichlortoluol beträchtliche Mengen des isomeren Monochlorbenzylchlorids enthalten hatte (vgl. §. 1633). Nahezu rein wird das Chlorid erhalten beim Behandeln von siedendem Monochlortuol mit Chlorgas oder von Benzylchlorid mit Chlor unter Zusatz von Jod (Neuhof). Um es völlig frei von der noch nicht isolirten Orthoverbindung zu gewinnen, bereitet man reines p-Chlortoluol (Siedep. 160—161°) aus p-Toluidin und chlorirt bei 160°. Man kühlt das Reactionsproduct mit Eis und Kochsalz ab und reinigt die ausgeschiedenen, abgepressten Krystalle durch Umkrystallisiren aus Alkohol. So dargestellt

[1]) Hübner und Majert, Berl. Ber. (1873) **6**, 790. Emmerling, Berl. Ber. (1875) **8**, 880.

[2]) Beilstein, Ann. Ch. (1860) **116**, 346. Naquet, ibid. (1863) Suppl. **2**, 250. Neuhof, ibid. (1868) **146**, 319. Jackson und Field, Berl. Ber. (1878) **11**, 904.

bildet das p-Chlorbenzylchlorid, nach Jackson und Field, entgegen den früheren Angaben, keine Flüssigkeit, sondern weisse, glänzende Nadeln oder Prismen. Es schmilzt bei 29°, ist sehr flüchtig, sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur und äussert trotz seines angenehmen Geruches eine heftige Einwirkung auf die Schleimhäute. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in warmem, weniger in kaltem Alkohol, sehr löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Mit Wasser gekocht geht es in p-Chlorbenzylalkohol über. Den Siedepunkt gab Neuhof zu 213—214° an.

m-p-Dichlorbenzylchlorid[1]: $C_6H_3\begin{cases}[1] & CH_2Cl \\ [3,4] & Cl_2\end{cases}$, durch Chloriren in der Hitze aus m-p-Dichlortoluol dargestellt, liefert bei der Oxydation m-p-Dichlorbenzoësäure (Schmp. 201°). Es siedet bei 241°.

Trichlorbenzylchlorid[2]: $C_6H_2Cl_3.CH_2Cl$, in derselben Weise aus Trichlortoluol erhalten, siedet bei 273°; spec. Gew. 1,547 bei 23°.

Tetrachlorbenzylchlorid[2]: $C_6HCl_4.CH_2Cl$, aus Tetrachlortoluol, siedet bei 296°; spec. Gew. 1,634 bei 25°.

Pentachlorbenzylchlorid[2]: $C_6Cl_5.CH_2Cl$. Es kann durch Behandeln von siedendem Pentachlortoluol mit Chlor dargestellt werden, wird indessen zweckmässiger aus Benzylchlorid erhalten, indem man zuerst bei Jodzusatz mit Chlor behandelt und dann das durch wiederholtes Waschen mit Natron und wiederholte Destillation völlig von Jod befreite Product unter Zusatz von Antimonchlorür in der Wärme nochmals mit Chlor behandelt; zuletzt entfernt man das Antimonchlorid durch concentrirte Salzsäure, wäscht mit Wasser, destillirt und krystallisirt aus einem Gemenge von Alkohol und Benzol um. Die Verbindung bildet feine Nadeln; sie schmilzt bei 103° und siedet unzersetzt bei 325—327°.

Da die gechlorten Benzylchloride zweckmässig aus gechlorten Toluolen dargestellt werden, so mögen die durch neuere Bestimmungen ermittelten Schmelzpunkte und Siedepunkte dieser substituirten Toluole hier zusammengestellt werden:

	Siedepunkt	Schmelzpunkt
[1,2] $C_6H_4Cl.CH_3$	158°	flüssig
[1,3] $C_6H_4Cl.CH_3$	156°	flüssig
[1,4] $C_6H_4Cl.CH_3$	160°	7—7°,5
[1,3,4] $C_6H_3Cl_2.CH_3$	196°	flüssig
$C_6H_2Cl_3.CH_3$	235°	76°
$C_6HCl_4.CH_3$	271°	91—92°
$C_6Cl_5.CH_3$	301°	218°

[1]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Ch. (1868) **146**. 326.
[2]) Beilstein und Kuhlberg, ibid. (1869) **150**, 290.

p-Mononitrobenzylchlorid[1]): $C_6H_4\{^{[1]\,CH_2Cl}_{[4]\,NO_2}$, wurde zuerst von Beilstein und Geitner, später von Grimaux durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzylchlorid dargestellt. Strakosch fand es vortheilhaft, die Salpetersäure auf — 15° abzukühlen und dann erst das Benzylchlorid einzutragen. Neuerdings zeigte Wachendorff, dass man denselben Körper auch durch Einleiten von Chlor in auf 185—190° erhitztes p-Nitrotoluol, bis die berechnete Gewichtszunahme erfolgt, erhält; oder indem man in das mit p-Nitrotoluol beschickte Einschmelzrohr ein besonderes Rohr mit der berechneten Menge einer Chlor entwickelnden Mischung einlegt und dann auf 130—140° erhitzt. Das Chlorid bildet feine, weisse Nadeln oder perlmutterglänzende Blättchen, die bei 70° schmelzen. Es löst sich leicht in siedendem Alkohol und Aether. Mit Kalihydrat behandelt spaltet es Salzsäure ab und die Reste zweier Molecüle condensiren sich zu Diparadinitrostilben (Strakosch).

Durch Chromsäure wird es zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt (Beilstein und Geitner).

Substituirte Benzylbromide. 1983.

Bei der Darstellung der hierher gehörigen Verbindungen aus den entsprechenden substituirten Toluolen zeigte es sich, dass die orthosubstituirten Toluole auch in der Wärme Brom nur unter Schwierigkeiten in die Methylgruppe aufnehmen. Das Orthobrombenzylbromid konnte nur sehr schwer, das Orthonitrobenzylbromid konnte nicht erhalten werden.

Während m-Nitrotoluol und p-Nitrotoluol bei Behandlung mit Brom verhältnissmässig leicht die entsprechenden Nitrobenzylbromide liefern, erzeugt das o-Nitrotoluol, nach Wachendorff's Verfahren, einen in Alkalien löslichen Körper von der Zusammensetzung des Dibromnitrotoluols: $C_6H_2Br_2(NO_2).CH_3$. Greiff wies später nach, dass diese Verbindung bei Einwirkung von Natriumamalgam in o-Amidobenzoësäure (Anthranilsäure) übergeht, dass sie also als die mit dem Dibromnitrotoluol isomere Dibrom-o-amidobenzoësäure: $C_6H_2Br_2(NH_2).CO_2H$ angesehen werden muss (§. 2152).

p-Chlorbenzylbromid[2]): $C_6H_4\{^{[1]\,CH_2Br}_{[4]\,Cl}$, aus reinem p-Chlortoluol von Field und Jackson in ähnlicher Weise dargestellt wie das p-Chlorbenzylchlorid, schmilzt bei 48°,5.

p-Brombenzylbromid[3]): $C_6H_4\{^{[1]\,CH_2Br}_{[4]\,Br}$, wurde von Jackson und Lowery durch Einleiten von Bromdämpfen in den Dampf von siedendem p-Bromtoluol erhalten. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse, welche aus Alkohol leicht in langen Nadeln, aus o-Brombenzylbromid in grossen rhombischen Prismen krystallisirt. Der Geruch ist an-

---

[1]) Beilstein und Geitner, Ann. Ch. (1866) **139**, 337. Grimaux, ibid. (1868) **145**, 47. Strakosch, Berl. Ber. (1873) **6**, 328. Wachendorff, Ann. Ch. (1877) **185**, 271. Berl. Ber. (1876) **9**, 1346.

[2]) Field und Jackson, Berl. Ber. (1878) **11**, 905.

[3]) Berl. Ber. (1875) **8**, 1672. Vgl. auch Jackson, Berl. Ber. (1876) **9**. 931.

genehm aromatisch, reizt aber Augen, Nase und Schlund in heftiger Weise. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, reichlich in heissem Alkohol; auch in Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Toluol löst es sich auf. Es schmilzt bei 61°, kann mit Wasserdampf destillirt werden und geht bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure in p-Brombenzoësäure über.

m-Brombenzylbromid[1]): $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CH_2Br\\ [3]\,Br\end{cases}$, wurde aus m-Bromtoluol von Jackson ebenso dargestellt wie das p-Brombenzylbromid aus p-Bromtoluol, allein die Ausbeute ist sehr schlecht. Es bildet weisse Blätter oder blättrige Nadeln, die bei 41° schmelzen; besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, der von dem der Paraverbindung verschieden ist, und greift gleichfalls die Schleimhäute an. Die Substanz ist in Wasser schwer löslich und kann nur schwierig mit Wasserdampf destillirt werden; in kaltem Alkohol ist sie ziemlich leicht löslich, noch mehr in heissem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Leichtigkeit der Verbindung sich mit Aetherdampf zu verflüchtigen, während sie mit Alkohol weniger leicht übergeht. Durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure soll das m-Brombenzylbromid nicht angegriffen werden, wohl aber werde der aus ihm zu erhaltende Alkohol durch das genannte Oxydationsgemische zu m-Brombenzoësäure oxydirt.

o-Brombenzylbromid[2]): $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CH_2Br\\ [2]\,Br\end{cases}$, bildet sich bei der Einwirkung von Brom in Dampfform bei Siedehitze auf o-Bromtoluol weit weniger leicht, als die Meta- oder die Paraverbindung. Das mit Wasserdampf destillirte, im Vacuum getrocknete Product war nicht völlig rein zu erhalten, da sich die Substanz beim Fractioniren theilweise zersetzte. Die Orthoverbindung stellt ein farbloses Oel dar, von angenehm aromatischem Geruch, das die Schleimhäute heftig reizt; ein Tropfen auf die Zunge gebracht, wirkt höchst schmerzvoll. Es erstarrt nicht bei —15°. Beim Kochen verliert es Bromwasserstoffsäure. In Wasser scheint es etwas löslich, da es ihm seinen Geruch ertheilt. Mit absolutem Alkohol mischt es sich in allen Verhältnissen, nicht aber mit verdünntem Alkohol, obwohl es etwas darin löslich ist. In Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig löst es sich leicht. Durch ein Gemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, allein der aus ihm gebildete Alkohol wird durch Oxydation völlig zerstört. Sehr interessant ist das Verhalten des o-Brombenzylbromides bei der Behandlung seiner ätherischen Lösung mit Natrium. Nach Jackson und White[3]) liefert es alsdann, neben andern noch nicht näher untersuchten Producten, Anthracen, wodurch nachgewiesen ist, dass die beiden mittleren

[1]) Berl. Ber. (1875) 8, 1672. Vgl. auch Jackson, Berl. Ber. (1876) 9, 931.
[2]) Berl. Ber. (1875) 8, 1672. Vgl. auch Jackson, Berl. Ber. (1876) 9, 931.
[3]) Berl. Ber. (1879) 12, 1965.

Kohlenstoffatome im Anthracen an beiden Benzolkernen in Orthostellung zu einander stehende Wasserstoffatome vertreten.

p-Jodbenzylbromid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2Br\\ [4]J\end{cases}$, bereiteten Mabery und Jackson[1]) durch Einwirkung von Bromdampf auf reines p-Jodtoluol (Schmp. 35°) bei einer von 115—150° steigenden Temperatur. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, bildet es weisse, flache Nadeln, die einen angenehm aromatischen Geruch besitzen und die Respirationsorgane weniger angreifen als das p-Brombenzylbromid. Es schmilzt bei 78°,75, sublimirt in Nadeln, ist in Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in kaltem, wohl aber in heissem Alkohol, sowie in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Das Bromid lässt sich ohne Schwierigkeit in den entsprechenden Alkohol, in das Cyanid, das Sulfocyanat und die Amide überführen, Körper, für deren Darstellung es das Ausgangsmaterial bildet.

m-Nitrobenzylbromid[2]): $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2Br\\ [3]NO_2\end{cases}$, entsteht leicht beim Erhitzen von m-Nitrotoluol mit der berechneten Menge Brom auf 120—130° im geschlossenen Rohr. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen glänzenden Nadeln oder zarten Blättchen, welche auf die Haut eine ähnliche ätzende Wirkung ausüben wie die entsprechende Paraverbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 57—58°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind nicht wesentlich verschieden von denen des p-Nitrobenzylbromids; auch die Wechselzersetzung mit Metallsalzen erfolgt mit ähnlicher Leichtigkeit (Wachendorff).

p-Nitrobenzylbromid[3]): $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2Br\\ [4]NO_2\end{cases}$, erhält man bei Einwirkung der berechneten Menge Brom auf p-Nitrotoluol im zugeschmolzenen Rohr, das einige Stunden bis zum Verschwinden des Broms auf 125—130° erhitzt wird. Nach dem Erkalten und Aufblasen der Röhre erstarrt der flüssige Röhreninhalt sehr bald zu einer weichen, krystallinischen Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt seideglänzende, verfilzte Nadeln darstellt. Bei langsamem Verdunsten der ätherisch-alkoholischen Lösung erhält man es in Form dünner Tafeln. Es schmilzt bei 99—100°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in kaltem und heissem Wasser. Auf die Haut gebracht, erzeugt es einen brennenden Schmerz; die Dämpfe seiner heissen alkoholischen Lösung reizen die Schleimhäute in unerträglicher Weise. Mit Natrium- oder Silberacetat liefert es den Essigsäure-p-Nitrobenzyläther (§. 1988). Durch saures chromsaures Kalium und verdünnte Schwefelsäure wird es rasch zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt (Wachendorff).

[1]) Berl. Ber. (1878) **11**, 55.
[2]) Wachendorff, Ann. Ch. (1877) **185**, 278. Berl. Ber. (1876) **9**, 1347.
[3]) Wachendorff, Ann. Ch. (1877) **185**, 266.

1984. Substitutionsproducte des Benzylcyanids[1]) sind wenig untersucht. Durch Erhitzen des Chlorbenzylchlorids mit Alkohol und Cyankalium erhielt Neuhof das nicht näher studirte p-Chlorbenzylcyanid. Das p-Brombenzylcyanid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ CH_2.CN\\ [4]\ Br\end{matrix}\right.$, wurde durch Kochen des p-Brombenzylbromides mit einer alkoholischen Cyankaliumlösung von Jackson und Lowery erhalten. Durch dieselbe Reaction stellten Mabery und Jackson aus p-Jodbenzylbromid das p-Jodbenzylcyanid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ CH_2.CN\\ [4]\ J\end{matrix}\right.$, dar. Das p-Nitrobenzylcyanid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ CH_2.CN\\ [4]\ NO_2\end{matrix}\right.$, dagegen wurde von Radziszewsky durch Nitriren von Benzylcyanid bereitet. Dieselbe Substanz wurde von Czumpelik dargestellt und durch Reduction mit Zinn- und Salzsäure in Amidobenzylcyanid umgewandelt. Als Nitrile substituirter Phenylessigsäuren werden diese Körper im Anschluss an die Phenylessigsäure ausführlicher besprochen werden.

1985. Aetherarten der substituirten Benzylalkohole.

p-Chlorbenzylsulfocyanat[2]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ CH_2.S.CN\\ [4]\ Cl\end{matrix}\right.$, ist von Field und Jackson aus p-Chlorbenzylbromid dargestellt worden, sein Schmelzpunkt liegt bei 17°.

p-Brombenzylsulfocyanat[3]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ CH_2.S.CN\\ [4]\ Br\end{matrix}\right.$, entsteht beim Kochen von p-Brombeuzylbromid mit Kaliumsulfocyanat. Es bildet weisse oft 5 cm lange Bänder, die aus aneinander klebenden Nadeln bestehen, hat einen starken, unangenehmen Geruch, schmilzt bei 25° und ist in Alkohol sehr löslich (Jackson und Lowery).

p-Jodbenzylsulfocyanat[4]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ CH_2.S.CN\\ [4]\ J\end{matrix}\right.$, wird als bald erstarrendes Oel bei der Einwirkuug von Kaliumsulfocyanat auf p-Brombenzylbromid erhalten. Es wurde durch Pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die so erhaltenen langen, glänzenden weissen Platten, die sehr oft Zwillingskrystalle bilden, besitzen einen unangenehmen Geruch, schmelzen bei 40° und sind wenig löslich in kaltem, mehr in heissem Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig (Mabery und Jackson).

Nitrobenzylsulfocyanat[5]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2.S.CN\\ NO_2\end{matrix}\right.$. Dieser Körper entsteht entweder durch Nitriren des Benzylsulfocyanates oder analog wie das Benzylsulfocyanat aus Nitrobenzylchlorid und Rhodankalium. Der Körper krystallisirt

[1]) Neuhof, Ann. Ch. (1868) **146**, 322; **147**, 346. Jackson und Lowery, Berl. Ber. (1877) **10**, 1210. Mabery und Jackson, ibid. (1878) **11**, 56. 905. Radziszewski ibid. (1870) **3**, 198. Czumpelik, ibid. (1870) **3**, 472.

[2]) Field und Jackson, Berl. Ber. (1878) **11**, 905.

[3]) Jackson und Lowery, Berl. Ber. (1877) **10**, 1212.

[4]) Jackson und Mabery, Berl. Ber. (1878) **11**, 58.

[5]) Berl. Ber. (1869) **2**, 638.

aus seiner alkoholischen Lösung in kleinen, weissen, spröden, gegen 70° schmelzenden Nadeln, die sich beim Erhitzen schon vor der Destillation zersetzen (Henry).

Nitrobenzylselencyanat[1]: $C_6H_4\begin{cases}CH_2.Se.CN\\NO_2\end{cases}$, entsteht, analog dem entsprechenden geschwefelten Körper, sowohl beim Eintragen von Benzylselencyanat in auf —4° abgekühlte Salpetersäure (bei höherer Temperatur werden neben anderen Producten auch Nitrobenzoësäuren erzeugt), als auch beim Kochen von Nitrobenzylchlorid (Schmp. 71°) in alkoholischer Lösung mit Kaliumselencyanat. Durch Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren gereinigt, stellt der Körper sternförmig gruppirte, zu wawellitartigen Krystallaggregaten vereinigte Nadeln dar. Er ist fast geruchlos, schmilzt bei 122°,5 (uncorr.). Er ist unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich löslich in den beiden siedenden Flüssigkeiten und unlöslich in Aether (Jackson).

1986. p-Monochlorbenzylsulfhydrat[2]: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CH_2.SH\\ [4]\,Cl\end{cases}$, wurde von Beilstein beobachtet und dann von Neuhof untersucht. Es entsteht beim Kochen von p-Chlorbenzylchlorid mit alkoholischem Schwefelwasserstoffkalium und bildet schöne, glänzende Krystalle, die bei 84—85° schmelzen.

p-Nitrobenzylmercaptan[3]: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CH_2.SH\\ [4]\,NO_2\end{cases}$, bildet sich bei der Behandlung von p-Nitrobenzylchlorid mit alkoholischem Schwefelammonium oder mit Kaliumsulfhydrat. Aus Alkohol umkrystallisirt stellt es farblose, glänzende Blättchen dar, die auch in Aether löslich sind, sich aber nicht in Wasser lösen und bei 140° schmelzen (Strakosch).

Monochlorbenzylsulfid[4]: $[C_6H_4Cl.CH_2]_2S$. Von diesem Körper ist nur bekannt geworden, dass er bei der Destillation eine chlorfreie Verbindung: $C_{14}H_8S_2$, liefert (Pauly), vielleicht ein Phenanthrenderivat.

Nitrobenzyldisulfid[5]: $[C_6H_4(NO_2).CH_2]S_2$. Der Körper entsteht bei längerem Behandeln der vorigen Verbindung mit Schwefelammonium oder Ammoniak. Die gelbe, krystallinische Substanz ist in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Wasser und schmilzt bei 89° (Strakosch).

Monochlorbenzyldioxysulfid, Monochlorbenzylsulfon: $[C_6H_4Cl.CH_2]_2SO_2$, entsteht gleichzeitig mit der entsprechenden Sulfosäure bei der Einwirkung von neutralem schwefligsaurem Kalium auf Chlorbenzylchlorid (Vogt und Henninger).

1987. Substituirte Benzylsulfosäuren[6]) sind in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber kennt man einige charakteristische Salze zweier solcher Säuren. So erhielt Böhler beim Nitriren von benzylsulfosaurem Barium das

[1]) Ann. Ch. (1875) **179**, 16. Berl. Ber. (1875) **8**, 321.
[2]) Beilstein, Ann. (1860) **116**, 346 (1866); **139**, 341. Neuhof ibid. (1868) **146**, 322; **147**, 346.
[3]) Strakosch, Berl. Ber. (1872) **5**, 698.
[4]) Berl. Ber. (1873) **6**, 534.
[5]) Berl. Ber. (1872) **5**, 698.
[6]) Böhler, Ann. Ch. (1870) **154**, 55. Vogt und Henninger. Ibid. (1873) **165**, 372.

Bariumsalz einer Nitrobenzylsulfosäure: $[C_6H_4(NO_2).CH_2SO_3]_2Ba$, in farblosen glänzenden Nadeln, aus dem zwei Bleisalze dargestellt wurden. Aus dem Chlorbenzylchlorid wurde sowohl von Böhler als später von Vogt und Henninger, ganz analog wie aus dem Benzylchlorid selbst, durch Einwirkung von neutralem schwefligsaurem Kalium monochlorbenzylsulfosaures Kalium in farblosen Krystallnadeln: $C_6H_4Cl.CH_2.SO_3K + H_2O$ (V. u. H.), erhalten und aus dem Kalisalz durch Chlorbarium Monochlorbenzylsulfosaures Barium: $[C_6H_4Cl.CH_2.SO_3]_2Ba + H_2O$ (B., V. u. H.). Beim Schmelzen von monochlorbenzylsulfosaurem Kalium mit Kalihydrat entstehen Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure. (V. u. H.)

1988. Essigsäure-p-chlorbenzyläther[1]): $C_6H_4 \begin{cases} [1]\,CH_2.O.C_2H_3O \\ [4]\,Cl \end{cases}$, und Essigsäure-m-p-dichlorbenzyläther: $C_6H_3 \begin{cases} [1]\,CH_2.O.C_2H_3O \\ [3,4]\,Cl_2 \end{cases}$, bilden sich, wenn p-Chlorbenzylchlorid oder m-p-Dichlorbenzylchlorid mit essigsaurem Kalium und Alkohol gekocht werden. Der erstere siedet bei 240°, der letztere bei 259°. Essigsäure-p-brombenzyläther[2]), durch Kochen von p-Brombenzylbromid mit Natriumacetat und Alkohol bereitet, bildet eine ölige Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und einen angenehmen Geruch besitzt, der dem des Essigäthers etwas ähnlich ist. Bei dem Versuch, den Aether zu destilliren, zersetzt er sich in beträchtlichem Maasse; der Siedepunkt konnte desshalb nicht genau bestimmt werden, liegt aber wahrscheinlich zwischen 250 und 260°. Auch der Essigsäure-p-jodbenzyläther[3]) wurde nicht rein erhalten, er scheint ein Oel zu sein, das sich sehr leicht durch Wasser in den Alkohol umwandelt.

Essigsäure-p-nitrobenzyläther[4]): $C_6H_4 \begin{cases} [1]\,CH_2.O.C_2H_3O \\ [4]\,NO_2 \end{cases}$, ist von Grimaux durch Kochen von Nitrobenzylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kalium, von Beilstein und Kuhlberg durch Einwirkung von höchst concentrirter Salpetersäure auf Essigsäurebenzyläther dargestellt worden. Er bildet blassgelbe, lange Nadeln, die sich am Lichte färben; er schmilzt bei 78° und löst sich leicht in heissem, wenig in kaltem Alkohol. Ein Amidoderivat konnte aus ihm nicht erhalten werden.

Oxalsäure-p-nitrobenzyläther[5]): $[C_6H_4(NO_2).CH_2O]_2C_2O_4$, bildet sich beim Lösen von Oxalsäurebenzyläther in höchst concentrirter Salpetersäure.

Alle diese Aether liefern mit Ammoniak die entsprechenden Alkohole, sie sind daher meist als Durchgangskörper benutzt worden, um aus den Chloriden die Alkohole darzustellen, da in den Chloriden nicht immer auf glatte Weise das Chlor direct durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden kann.

---

[1]) Neuhof, Ann. Ch. (1868) **146**, 322, 327; (1868) **147**, 345, 350.

[2]) Jackson und Lowery, Berl. Ber. (1877) **10**, 1209.

[3]) Jackson und Mabery, Berl. Ber. (1878) **11**, 56.

[4]) Grimaux, Ann. Ch. (1868) **145**, 48. Beilstein und Kuhlberg. ibid. (1868) **147**, 340.

[5]) Beilstein und Kuhlberg, ibid. (1868) **147**, 343.

p-Monochlorbenzyläthyläther [1]): $C_6H_4Cl.CH_2.O.C_2H_5$, entsteht aus p-Chlorbenzylchlorid und aus Essigsäure-p-chlorbenzyläther beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung. Er siedet bei 215—218°.

Bei Einwirkung von Chlor in der Kälte erzeugt er Aethylchlorid und den der p-Chlorbenzoësäure entsprechenden p-Chlorbenzaldehyd (§. 2011).

1989. Substitutionsproducte der Benzylamine [2]) sind zuerst von Berlin dargestellt worden. Durch Erhitzen von Monochlorbenzylchlorid mit alkoholischem Ammoniak wurden die dem Benzylamin, dem Dibenzylamin und dem Tribenzylamin entsprechenden Ammoniakbasen des einfach gechlorten Benzyls erhalten. Von dem gechlorten Benzylamin sollen nach Berlin vier Modificationen existiren, die sich wesentlich in der Form, der Löslichkeit und dem Schmelzpunkt der Salze unterscheiden. Offenbar hatte Berlin ein sehr unreines p-Chlorbenzylchlorid in Anwendung gebracht, welches jedenfalls o-Chlorbenzylchlorid und vielleicht auch m-Chlorbenzylchlorid enthielt, allein auch bei dieser Annahme lässt sich nur die Bildung von drei isomeren gechlorten Benzylaminen erwarten. Jedenfalls gehört die eine und zwar die α-Reihe der von Berlin beschriebenen Salze dem p-Chlordibenzylamin an, wie aus einer Untersuchung dieses Körpers von Jackson und Field, die reines p-Chlorbenzylbromid verarbeiteten, hervorgeht. Von Jackson und Mabery sind vom p-Jodbenzylbromid, von Jackson und Lowery vom p-Brombenzylbromid, von Strakosch vom Nitrobenzylchlorid aus, durch Einwirkung von Ammoniak eine grössere Anzahl substituirter Benzylamine dargestellt worden.

p-Chlorbenzylamin: $C_6H_4Cl.CH_2.NH_2$, aus dem salzsauren Salz durch Kalilauge abgeschieden, bildet eine farblose Flüssigkeit. Das Chlorid: $C_6H_4Cl.CH_2.NH_2.HCl$, kleine, weisse Nadeln, leicht löslich in Wasser und Weingeist, schmilzt nach Berlin bei 197°, nach Jackson und Field bei 239—241°. Das Platinchloriddoppelsalz: $[(C_6H_4Cl.CH_2)NH_2.HCl]_2.PtCl_4$, gelbe mikroskopische Blättchen, leicht in Wasser und Alkohol löslich (Berlin). Das Bromid schmilzt bei 225—230°, das Carbonat bei 114—115° (Jackson und Field).

Di-p-Chlorbenzylamin: $[C_6H_4Cl.CH_2]_2NH$, ist nach Jackson und Field ein fester, bei 29° schmelzender Körper, dessen Chlorid sich bei 288°, dessen Bromid sich bei 288—290° verflüssigt. Berlin hat diese Base, offenbar sein α-Dichlorbenzylamin, nur als Flüssigkeit gekannt, giebt aber, in Uebereinstimmung mit Jackson und Field, für Chlorid und Bromid die Schmelzpunkte 288—289° resp. 283—290°.

Die Schmelzpunkte einiger Salze des β-, γ-, δ-Chlordibenzylamins, deren entsprechende Basen als in freiem Zustande schwach gelblich gefärbte, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht lösliche und nicht flüchtige Oele beschrieben werden, sind übersichtlich von Berlin in folgender Tabelle zusammengestellt.

---

[1]) Naquet, Ann. Ch. (1863) Suppl. **2**, 250. Neuhof, ibid. (1868) **146**, 322; **147**, 345. Sintenis, ibid. (1871) **159**, 340.

[2]) Berlin, Ann. Ch. (1869) **151**, 137. Strakosch, Berl. Ber. (1873) **6**, 1056. Jackson und Mabery, ibid. (1878) **11**, 57. Jackson und Lowery, ibid. (1877) **10**, 1211. Jackson und Field, ibid. (1878) **11**, 905.

Salze	Gechlortes Dibenzylamin		
	β	γ	δ
Chlorwasserstoffsaures Salz	225—228°	218—220°	221—222°
Bromwasserstoffsaures Salz	240° (bei 230° erstarrend)	210—212°	198—199°
Jodwasserstoffsaures Salz	215°	187°	216—218°
Salpetersaures Salz	204—205°	193°	177—179°

Tri-p-Chlorbenzylamin: $[C_6H_4Cl.CH_2]_3N$, aus der alkoholischen Lösung des Chlorides durch Kalilauge und Wasser gefällt, bildet aus Alkohol krystallisirt schöne rhombische Prismen, die nach Berlin bei 88—89°, nach Jackson und Field bei 78°,5 schmelzen. Das Chlorid: $[C_6H_4Cl.CH_2]_3N.HCl + 2H_2O$, grosse, wasserhelle Rhomboëder, in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser nicht löslich, schmilzt bei 170—175° (Berlin), 196° (Jackson und Field).

Tri-p-Brombenzylamin: $[C_6H_4Br.CH_2]_3N$. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf p-Brombenzylbromid, die schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, bildet sich vorzugsweise Tri-p-Brombenzylamin. Die freie Base schmilzt bei 78—79°, sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol, aus letzterem krystallisirt sie entweder in fächerartigen Nadelgruppen oder in grösseren Prismen. Das Bromid: $[C_6H_4Br.CH_2]_3N.HBr$, bildet weisse Schuppen, die bei etwa 270° schmelzen, in Wasser gar nicht, in Alkohol selbst in siedendem kaum, aber in Aether leicht löslich sind.

p-Jodbenzylamine. Diese Körper entstehen beim Kochen von p-Jodbenzylbromid mit alkoholischem Ammoniak. Aus dem mit Wasser gewaschenen Reactionsproduct konnten durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol die Di- und Triverbindung isolirt werden (Jackson und Mabery).

Di-p-Jodbenzylamin: $[C_6H_4J.CH_2]_2NH$, ist in Alkohol löslicher als die Triverbindung und bildet, durch Krystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, weisse Nadeln mit rechtwinkligen Enden, die bei 76° schmelzen. Es besitzt einen aromatischen, etwas dem p-Jodbenzylcyanid ähnlichen Geruch; es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, sowie in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Das Chlorid, erhalten durch Zusatz von Salzsäure zu einer alkoholischen Lösung des Amins, bildet dicke, weisse Platten, die einen sehr hohen Schmelzpunkt besitzen, in Wasser fast unlöslich sind, sich wenig in Alkohol, aber leicht in Schwefelkohlenstoff und Eisessig lösen.

Das Platinsalz: $[(C_6H_4J.CH_2)_2NH.HCl]_2.PtCl_4$, durch Zusatz von Platinchlorid zu der alkoholischen Lösung der Base erhalten, bildet hellgelbe, Eisblumen ähnliche Krystalle und ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich.

Tri-p-Jodbenzylamin: $[C_6H_4J.CH_2]_3N$, weniger löslich in Alkohol als die Di-Verbindung, bildet aus Aether umkrystallisirt weisse Nadeln, die einen angenehmen Geruch besitzen und bei 114°,5 schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, fast unlöslich in heissem Alkohol, aber leicht löslich

in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Mit Salzsäure konnte kein Chlorid erhalten werden. Das Platinsalz: $[(C_6H_4.J.CH_2)_3N.HCl]_2.PtCl_4$, scheidet sich beim Vermischen der ätherischen Lösung des Amins mit Platinchlorid als gelber Niederschlag ab, der in Wasser und Alkohol fast unlöslich ist.

p-Nitrobenzylamine erhält man beim Digeriren von p-Nitrobenzylchlorid mit wässrigem Ammoniak bei 100°. Die primäre Verbindung konnte aus dem Reactionsproduct nicht isolirt werden, während sich die secundäre und tertiäre Base leicht von einander trennen lassen, da die secundäre Base Salze bildet, während die tertiäre Base sich nicht mehr mit Säuren zu verbinden vermag. Beide Basen liefern bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure die entsprechenden Amidoverbindungen (Strakosch).

Di-p-Nitrobenzylamin: $[C_6H_4(NO_2).CH_2]_2NH$, aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Natron gefällt, zeichnet sich durch sein grosses Krystallisationsvermögen aus. Es bildet grosse, gelblich glänzende Blätter, welche in heissem Alkohol löslich, in Aether und Wasser unlöslich sind. Schmp. 93°. Die Base ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, scheint aber unzersetzt zu destilliren. Das salzsaure Salz krystallisirt in glänzenden, gelblichen Säulen, ist in heissem Wasser, Alkohol und heisser Salzsäure schwer löslich, schmilzt bei 212° und giebt mit Platinchlorid ein in lichtgelben Nädelchen krystallisirendes Doppelsalz: $[[C_6H_4(NO_2).CH_2]_2NH.HCl]_2.PtCl_4$, welches sich weder in heissem Wasser noch in Alkohol stark löst.

Tri-p-Nitrobenzylamin: $[C_6H_4(NO_2).CH_2]_3.N$, krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln, die in heissem Alkohol sehr wenig, in Wasser und Aether unlöslich sind, während sie sich in heissem Nitrobenzol und heissem Eisessig lösen. Es schmilzt bei 163° unter Entwicklung eines angenehmen Geruches. Neben den beiden eben beschriebenen Verbindungen entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Nitrobenzylchlorid in kleiner Menge eine, wie es scheint, mit dem secundären Nitrobenzylamin isomere Verbindung, die über 100° und deren salzsaures Salz bei 173° schmilzt.

Di-p-Amidobenzylamin: $[C_6H_4(NH_2).CH_2]_2.NH$, entsteht bei der Reduction der entsprechenden Nitroverbindung mit Zinn- und Salzsäure. Von Natron wird es aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes in atlasglänzenden Nadeln oder Blättern ausgeschieden, die sowohl von Wasser, als von Alkohol und Aether in der Wärme gelöst werden und bei 106° schmelzen. Für sich erhitzt destillirt die Base unzersetzt, mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig. Das salzsaure Salz: $[C_6H_4(NH_2).CH_2.]_2NH.3HCl$, bildet glänzende Blättchen, die in Wasser leicht, in Salzsäure schwerer, in Alkohol und Aether nicht löslich sind. Das entsprechende Platindoppelsalz: $[C_6H_4(NH_2).CH_2]_2.NH.3HCl.PtCl_4$, krystallisirt in grossen spiessartigen, rothgelben Nadeln, die von heissem Wasser leicht, von Salzsäure schwerer, von Alkohol nicht gelöst werden.

Tri-p-Amidobenzylamin: $[C_6H_4(NH_2)CH_2]_3.N$, erhält man, wenn die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die entsprechende Nitroverbindung nur bis zur Lösung dieses Körpers andauert und alsdann das Zinn sofort mit Schwefelwasserstoff entfernt und die Base durch Natronlauge aus dem salzsauren Salz in Freiheit gesetzt wird. Lässt man das Reductionsmittel länger in Wirksamkeit, so spaltet sich das zunächst gebildete tertiäre Amidobenzylamin

in secundäres Amidobenzylamin und p-Toluidin (Schmp. 45°). Das tertiäre Amidobenzylamin krystallisirt in demantglänzenden Octaëdern, die sich in heissem Alkohol und Aether gut, in Wasser nicht lösen, bei 136° schmelzen, unzersetzt zu destilliren scheinen, aber mit Wasserdampf nicht flüchtig sind. Das salzsaure Salz besteht aus gelben Krystallnadeln, die in Wasser, Salzsäure, Alkohol ungemein löslich sind. Das Platindoppelsalz ist ein amorpher, gelber Körper.

p-Nitrobenzyl-phenylamin, p-Nitrobenzylanilin: $C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.C_6H_5$, entsteht beim Erhitzen einer Lösung von Nitrobenzylchlorid in Anilin und lässt sich von letzterem durch die Schwerlöslichkeit seines salzsauren Salzes trennen. Aus dem salzsauren Salz durch Natron abgeschieden bildet die Base nach dem Umkrystallisiren glänzende, spiessartige Nadeln von goldgelber Farbe. Sie ist in heissem Alkohol, Aether und Benzol löslich, in Wasser unlöslich; sie schmilzt bei 68° und sublimirt nicht. Das salzsaure Salz stellt, aus heisser Salzsäure krystallisirt, weisse, glänzende Blättchen dar, welche in heissem absolutem Alkohol und heisser Salzsäure unverändert löslich sind, aber mit Wasser sofort in die freie Base und Salzsäure zerfallen. Das Platindoppelsalz bildet braune, glänzende Blättchen, die in Wasser und Salzsäure löslich sind. Bei der Reduction mit Schwefelammonium geht das Nitrobenzyl-anilin in Amidobenzyl-anilin über (Strakosch).

p-Amidobenzyl-phenylamin, p-Amidobenzylanilin, $C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_5$, wird aus der entsprechenden Nitroverbindung erhalten durch eine nur kurze Zeit andauernde Einwirkung von Schwefelammonium im geschlossenen Rohr bei 100°, während Zinn und Salzsäure eine tiefer greifende Zersetzung veranlassen. Die freie Base, aus dem salzsauren Salz durch Natronlauge abgeschieden, fällt in seideglänzenden Schuppen nieder, welche sich an der Luft roth färben. Sie löst sich in Benzol, Aether, Alkohol und Wasser. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig, ihr Schmp. liegt bei 88° (Strakosch).

1990. Aromatische Alkohole: $C_8H_{10}O$.

Es müssen zunächst zwei Alkohole von dieser Formel unterschieden werden, von welchen der eine ein Monoderivat, der andere ein Diderivat des Benzols ist:

$C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$ — Phenyläthylalkohol.

$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2.OH\end{cases}$ — Methylphenyl-methylalkohol.

Für den Methylphenyl-methylalkohol deutet dann die Theorie, wie für das Dimethylbenzol, von welchem er sich herleitet, die Existenz von drei isomeren Modificationen an, deren Verschiedenheit durch verschiedene Stellung der Seitenketten veranlasst ist.

Mit diesen aromatischen Alkoholen sind weiter der später zu besprechende secundäre Phenyläthylalkohol: $C_6H_5.CH(OH).CH_3$, dann das Phenetol, der §. 1820 beschriebene Aether des Phenols, und ferner die Phenole von der Formel: $C_8H_{10}O$, also die Xylenole, das Aethyl-Phenol, das Phlorol und der in Kalilauge lösliche Bestandtheil des Aloisols (§. 1834) isomer.

Tolylalkohol, Methylphenyl-methylalkohol: $C_6H_4\begin{cases}CH_2.OH\\CH_3\end{cases}$.

Von den der Theorie nach denkbaren Modificationen dieses Alkohols ist die eine 1862 von Cannizzaro[1]) aus dem zugehörigen Aldehyd dargestellt worden; sie entspricht in Bezug auf die Stellung der Seitenketten der Terephtalsäure, also auch derjenigen Toluylsäure und dem Dimethylbenzol (Xylol), welche bei der Oxydation Terephtalsäure erzeugen. Aus dem Xylol des Steinkohlentheeröls hat dann Vollrath[2]) 1866 zunächst Tolylchlorid und aus diesem den Essigsäuretolyläther, das Tolylsulfhydrat und das Tolylsulfid dargestellt. In derselben Art dargestelltes Tolylchlorid wurde von Jannasch[3]) und von Pieper[4]) zur Darstellung von Tolylaminen verwendet.

Für alle diese aus dem Xylol des Steinkohlentheeröls dargestellten Tolylverbindungen kann jetzt, nachdem der Nachweis geliefert ist, dass das Steinkohlentheer-xylol vorzugsweise aus Metaxylol (Isoxylol) besteht, mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass sie dem noch unbekannten m-Tolylalkohol zugehören, der in Bezug auf die Seitenketten dem Isoxylol, der Isotoluylsäure und der Isophtalsäure entspricht. Neuerdings ist das reine m-Tolylchlorid von Gundelach[5]) aus reinem m-Xylol dargestellt worden.

Der o-Tolylalkohol ist vor kurzem durch Raymann[6]) bekannt geworden, er soll zunächst beschrieben werden.

o-Tolylalkohol: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.OH\\ [2]CH_3\end{cases}$, entsteht neben einer bei 173° schmelzenden, vielleicht dem Hydrobenzoïn analogen Verbindung bei der Behandlung von o-Tolylaldehyd (§. 2013) mit Natriumamalgam und Wasser. Er bildet in Alkohol lösliche, in Wasser wenig lösliche Nadeln, die bei 54° schmelzen und bei 210° sieden. Der Aethyläther bildet sich beim Kochen von o-Tolylchlorid mit alkoholischem Kali, er schmilzt bei 103°.

o-Tolylchlorid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2Cl\\ [2]CH_3\end{cases}$, erhielt Raymann bei Einwirkung von Chlor auf siedendes reines o-Xylol, neben zwei Dichloriden vom Schmelzpunkt 103° und 83°, als bei 197—199° siedende Flüssigkeit, deren Dampf Augen, Haut und Schleimhäute angreift. Durch Behandlung mit Bleinitrat entsteht aus dem Chlorid der o-Tolylaldehyd (§. 2013).

m-Tolylchlorid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2Cl\\ [3]CH_3\end{cases}$ aus Steinkohlentheer-xylol in nicht völlig reinem Zustande von Vollrath, sowie von Lauth und Grimaux gewonnen, wurde von Gundelach aus reinem m-Xylol bereitet. Es bildet eine bei 195—196° (uncorr.) siedende Flüssigkeit, die bei 0° ein spec. Gew. von 1,079,

[1]) Ann. Ch. (1862) **124**, 252.
[2]) Z. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 489. Ann. Ch. (1867) **149**, 265.
[3]) Ann. Ch. (1867) **142**, 303.
[4]) Ann. Ch. (1869) **151**, 129.
[5]) Berl. Ber. (1876) **9**, 639. Corr. Compt. rend. (1876) **82**, 1444.
[6]) Bull. soc. chim. (1876) [2] **26**, 532; (1877) [2] **27**, 498.

bei 20° von 1,064 besitzt. Beim Erhitzen mit salpetersaurem Blei erzeugt es den m-Tolylaldehyd (§. 2013, Lauth und Grimaux, Gundelach). Tolylchlorid aus Steinkohlentheer-xylol, das grösstentheils Isoxylol enthielt, lieferte nach van Dorp beim Erhitzen mit Wasser auf 210° ein Oel, welches beim Leiten über glühenden Bimstein oder Kalk fast ganz in Dimethylanthracen übergeht.

Die nun zu beschreibenden Verbindungen sind alle aus nicht ganz reinem m-Tolylchlorid aus Steinkohlentheer-xylol durch Doppelzersetzung gewonnen worden:

Tolylcyanid ist von Vollrath dargestellt aber nicht näher untersucht.

Tolylsulfhydrat: $C_6H_4\begin{cases}CH_2.SH\\CH_3\end{cases}$ und Tolylsulfid: $[C_6H_4(CH_3).CH_2]_2S$ werden bei Einwirkung von Tolylchlorid auf alkoholische Lösungen von Schwefelwasserstoffkalium und von Schwefelkalium gebildet. Sie sind beide flüssig. Das Tolylsulfhydrat giebt mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid einen weissen, mit essigsaurem Blei einen gelben Niederschlag. Mit dem Tolylsulfhydrat ist das Xylolsulfhydrat isomer (§. 1932).

Essigsäure-tolyläther: $C_6H_4\begin{cases}CH_2.O.C_2H_3O\\CH_3\end{cases}$, wird durch Kochen von Tolylchlorid mit essigsaurem Kalium oder besser essigsaurem Silber dargestellt. Er ist eine angenehm riechende, bei 226° siedende Flüssigkeit.

Tolyl-amine. Sie entstehen beim Erhitzen von Tolylchlorid mit alkoholischem Ammoniak. Jannasch erhielt so 1867 das Tritolylamin, Pieper stellte dann 1869 auch das Tolylamin und Ditolylamin dar. Beide Chemiker bezeichneten diese Basen als Xylylamine.

Bei der Darstellung werden die drei Tolylamine gleichzeitig erhalten. Sie sind flüssig, leichter als Wasser und in Wasser unlöslich. Das Tolylamin: $(C_8H_9)H_2N$, siedet bei 196°; sein salzsaures Salz bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, die bei 185° schmelzen. Das Ditolylamin: $(C_8H_9)_2HN$, kann nicht destillirt werden, es zersetzt sich bei 210°; sein salzsaures Salz schmilzt bei 198° und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Das Tritolylamin: $(C_8H_9)_3N$, bildet ein dickes Oel; es löst sich nur schwer in Alkohol. Das salzsaure Salz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol; es schmilzt bei 212°. Von Brom wird es ähnlich wie das Tribenzylamin (§. 1972) zerlegt:

$$(C_8H_9)_3N + H_2O + Br_2 = \underset{\text{Tolylaldehyd.}}{C_8H_8O} + (C_8H_9)_2HN.HBr + HBr.$$

p-Tolylalkohol: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CH_2.OH\\[4]\,CH_3\end{cases}$ (von Cannizzaro als Toluenylalkohol bezeichnet). Cannizzaro erhielt diese Verbindung durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf p-Tolylaldehyd (§. 2013), der aus Toluylsäure dargestellt worden war, zu deren Bereitung das Cymol des römisch Kümmelöls gedient hatte. Der p-Tolylalkohol bildet weisse Nadeln, die bei 58,5—59°,5 schmelzen und ohne Zersetzung bei 217° sieden. Er löst sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser und scheidet sich aus der heissen Lösung in

Oeltröpfchen ab, die zu feinen Nadeln erstarren. Mit Salpetersäure mässig erhitzt giebt er Tolylaldehyd, mit Salzsäuregas ein nicht näher untersuchtes Tolylchlorid, aus welchem durch Behandeln mit Cyankalium und dann mit alkoholischer Kalilösung eine Modification der p-Methylphenyl-essigsäure (Para-α-Xylylsäure) erhalten wurde.

1991. Phenyläthylalkohol, α-Tolylalkohol: $C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$. Dieser Alkohol leitet sich vom Aethylbenzol ab; er entspricht dem α-Tolylaldehyd und der α-Toluylsäure. Radziszewski[1]) stellte ihn dar, indem er den α-Tolylaldehyd (§. 2013) in wässrigem Alkohol mit zweiprocentigem Natriumamalgam reducirte. Von Zeit zu Zeit wurde die Lösung neutralisirt, schliesslich mit Schwefelsäure angesäuert, der Alkohol, nach der Trennung von der wässrigen Lösung, getrocknet und rectificirt. Sowohl der direct dargestellte Alkohol, als der aus dem Essigsäureäther abgeschiedene zeigten übereinstimmend den Siedepunkt 212°. Er bildet eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch; spec. Gew. 1,0337 bei 21°. Mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure vorsichtig oxydirt, verbreitet er den Geruch von Phenylessigsäurealdehyd (α-Tolylaldehyd) und geht in die bei 76°,5 schmelzende Phenylessigsäure (α-Toluylsäure) über.

Aether des Phenyl-äthylalkohols.

Dem Aethylbenzol entsprechen zwei Monochlor- und zwei Monobromäthyl-benzole, die das Chlor oder Brom im Aethyl enthalten:

1. $C_6H_5.CH_2.CH_2Cl$ 2. $C_6H_5.CH_2.CH_2Br$
3. $C_6H_5.CHCl.CH_3$ 4. $C_6H_5.CHBr.CH_3$

Während 1. und 2. als Aether des primären Phenyläthylalkohols anzusehen sind, gehören 3. und 4. zu dem später zu besprechenden secundären Phenyläthylalkohol, der durch Behandlung von Acetophenon mit Reductionsmitteln gewonnen werden kann.

Aus den zwei isomeren Phenyläthylalkoholen werden sich die zugehörigen Chloride und Bromide voraussichtlich ohne Schwierigkeit darstellen lassen. Bei Darstellung aus Aethylbenzol durch substituirende Einwirkung von Chlor oder Brom liegt die Möglichkeit vor, dass das Haloïd entweder in die CH_3-, oder in die CH_2-Gruppe eintritt. Die bis jetzt ausgeführten Versuche haben zu dem auffallenden Ergebniss geführt, dass das Chlor in der Siedehitze anders einwirkt als das Brom. Durch Chlor ist das Chlorid des primären Phenyläthylalkohols, durch Brom dagegen das später zu beschreibende Bromid des secundären Phenyläthylalkohols erhalten worden.

α-Tolylchlorid: $C_6H_5.CH_2.CH_2Cl$, erhielten Fittig und Kiesow[2]) beim Einleiten der berechneten Menge Chlor in siedendes Aethylbenzol. Es bildet eine zwischen 195—205° siedende Flüssigkeit, die sich bei der Destillation

[1]) Berl. Ber. (1876) **9**, 372.
[2]) Z. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 166. Ann. Ch. (1870) **156**, 245.

grossentheils unter Salzsäureentwicklung und Hinterlassung eines dicken hochsiedenden, beim Erkalten fest werdenden Liquidums (Polystyrole) zersetzt. Durch Behandlung des α-Tolylchlorids in alkoholischer Lösung mit Cyankalium entsteht ein nicht isolirtes Cyanid, das beim Verseifen mit Kalihydrat Hydrozimmtsäure (Phenylpropionsäure) liefert, wodurch nachgewiesen ist, dass das Chloratom im α-Tolylchlorid ein Wasserstoffatom an dem endständigen Kohlenstoffatom der Seitenkette vertritt. Das α-Tolylcyanid: $C_6H_5.CH_2.CH_2.CN$ findet sich nach Hofmann[1]) im ätherischen Oele der Brunnenkresse (Nasturtium officinale), es wird als Nitril der Phenylpropionsäure bei dieser beschrieben werden.

α-Tolylessigäther: $C_6H_5.CH_2.CH_2O.C_2H_3O$, stellte Radziszewski durch Erhitzen von α-Tolylalkohol mit Essigsäureanhydrid auf 150° dar, er bildet eine farblose Flüssigkeit von starkem, angenehmem Geruch, die ein spec. Gew. von 1,0286 besitzt und bei 224° ohne Zersetzung siedet.

Phenyläthylamin[2]): $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2$. Die Bildung dieses Körpers wurde zum ersten Male von Colombo und Spica bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von Phenylacetothiamid beobachtet, allein die Base wurde nur in Form ihres Chlorhydrates und des Platindoppelsalzes desselben beschrieben. Etwas später bestätigte Bernthsen die Entstehung von Phenyläthylamin aus Phenylacetothiamid und zeigte, dass die Base auch in geringer Menge durch Reduction des Benzylcyanids erhalten wird. Neuerdings fand Fileti, dass das primäre Amin des Normalphenyläthylalkohols bei der Reduction von Amygdalin oder direct von rohem Kirschlorbeeröl mit Zink und Salzsäure als Hauptreactionsproduct auftritt. Andrerseits zeigte Spica, dass bei der Einwirkung von nascentem Wasserstoff auf Benzylcyanid neben einander Mono-, Di- und Triphenyläthylamin entstehen, nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5.CH_2.CN + 2H_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2.$$
$$C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2 + C_6H_5.CH_2CN + 2H_2 = (C_6H_5.CH_2.CH_2)_2NH + NH_3.$$
$$(C_6H_5.CH_2.CH_2)_2NH + C_6H_5.CH_2CN + 2H_2 = (C_6H_5.CH_2.CH_2)_3N + NH_3.$$

Bei der Reduction des Phenylacetothiamids beobachtete Spica gleichfalls die Bildung des salzsauren Mono- und des salzsauren Diphenyläthylamins.

Das Monophenyläthylamin ist nach den übereinstimmenden Beobachtungen von Fileti und Spica ein farbloses Oel von charakteristischem, ekelhaftem Geruch (die Angabe von Bernthsen, der es als bei 87—88° schmelzenden Körper beschreibt, beruht wohl auf einem Irrthum, indem das nicht gereinigte kohlensaure Salz, das sich ungemein leicht bildet, für die freie Base gehalten wurde). Bei 0° und 757,5 mm. siedet die Base bei 193° und lässt sich durch Destillation leicht von

---

[1]) Berl. Ber. (1874) 7, 520.

[2]) Colombo und Spica, Berl. Ber. (1875) 8, 821. Corr. Gazz. chim. ital. (1875) 5, 124. Bernthsen, Berl. Ber. (1875) 8, 691. Ann. Ch. (1877) 184, 306. Fileti, Gazz. chim. ital. (1878) 8, 446. Berl. Ber. (1879) 12, 296 Corr. Gazz. chim. ital. (1879) 9, 294. Anm. Spica, Gazz. chim. ital. (1879) 9, 555.

der Di- und Triverbindung trennen (Spica). Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger leicht in Wasser, dem sie eine stark alkalische Reaction ertheilt. Das kohlensaure Salz entsteht, wenn man die freie Base der Luft aussetzt, es schmilzt nach Fileti bei 101—104°. Das salzsaure Salz: $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2.HCl$, schmilzt unter theilweiser Sublimation bei 217° (Fileti, Spica) und wird als ein aus absolutem Alkohol in grossen Blättern krystallisirender Körper beschrieben. Durch Platinchlorid wird das Platindoppelsalz: $[C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2.HCl]_2.PtCl_4$, als voluminöser, gelber Niederschlag ausgefällt, der aus heissem Alkohol umkrystallisirt längliche Blättchen bildet.

Eine merkwürdige Zersetzung des salzsauren Phenyläthylamins beobachteten Fileti und Piccini [1]). Erhitzt man dasselbe zum Sieden, so destillirt Styrol über (dessen letzte Spuren nach vollendeter Reaction durch Destillation mit Wasserdampf aus dem Fractionskolben entfernt werden), während in den Hals des Reactionsgefässes ein Gemenge von Salmiak und salzsaurem Di-phenyläthylamin: $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_2NH.HCl$) sublimirt. Die Reaction soll nach folgenden Gleichungen verlaufen:

$$2C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2.HCl = NH_4Cl + (C_6H_5.CH_2.CH_2)_2NH.HCl.$$
$$C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2.HCl = NH_4Cl + C_6H_5.CH{=}CH_2.$$

Di-phenyläthylamin: $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_2NH$, ist eine farblose Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei 360° unter Zersetzung, unter 603 mm bei 335—337° unzersetzt siedet, sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser löst, letzterem eine alkalische Reaction ertheilt und keine Kohlensäure aus der Luft absorbirt (Spica). Das salzsaure Salz: $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_2NH.HCl$, schmilzt nach Spica bei 260°, nach Fileti und Piccini bei 265°; es bildet mit Platinchlorid ein Platindoppelsalz: $[(C_6H_5.CH_2.CH_2)_2NH.HCl]_2.PtCl_4$.

Tri-phenyläthylamin: $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_3N$, ein in Aether, Alkohol und Chloroform lösliches, in Wasser kaum lösliches Oel; es ertheilt dem Wasser eine schwach, dem Alkohol eine stark alkalische Reaction. Das salzsaure Salz: $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_3N.HCl$, schmilzt bei 137—138°.

Aethyl-phenyläthylamin: $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.C_2H_5$, entsteht beim Vermischen einer Lösung von Phenyläthylamin in Chloroform mit Bromäthyl. Die Base bleibt aus ätherischer Lösung in Form kleiner weisser Blättchen zurück. Das bromwasserstoffsaure Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, es schiesst in langen, dünnen, rectangulären, farblosen Tafeln an, die zuweilen sternförmig gruppirt sind (Bernthsen).

Mono-phenyläthyl-harnstoff: $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH.CO.NH_2$, entsteht beim Vermischen der Lösung des salzsauren Phenyläthylamins mit der äquivalenten Menge von cyansaurem Kalium. Aus absolutem Alkohol krystallisirt die Verbindung in glatten, langen Prismen, die bei 112° (uncorr.) schmelzen (Spica).

Unsymmetrischer Di-phenyläthyl-harnstoff: $[C_6H_5.CH_2.CH_2]_2.N.CO.NH_2$, bildet sich analog dem Monophenyläthyl-harnstoff beim Behandeln von salzsaurem Di-phenyläthylamin mit der äquivalenten Menge von cyansaurem Kalium. Durch Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt, bildet er weisse, dünne, lange

---

[1]) Berl. Ber. (1879) 12, 1308, 1700 Corr. Gazz. chim. ital. (1879) 9, 294.

Prismen, die bei 108—109° schmelzen, sich leicht in Alkohol und heissem, schwer in kaltem Wasser lösen (Spica).

1992. Aromatische Alkohole: $C_9H_{12}O$.

Alkohole von dieser Formel sind allein primäre (und nur von diesen kann bei dem eingehaltenen System an dieser Stelle die Rede sein) durch die Theorie 14 Modificationen angedeutet: 6 Dimethylphenyl-methylalkohole, 3 Aethylphenyl-methylalkohole, 3 Methylphenyl-äthylalkohole und 2 Phenylpropylalkohole, welche letzteren sich folgendermassen in der Constitution unterscheiden:

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.OH = \beta\text{-Phenyl-normalpropylalkohol.}$$

$$C_6H_5.CH < {CH_3 \atop CH_2.OH} = \alpha\text{-Phenyl-normalpropylalkohol.}$$

Der erste dieser beiden Körper ist durch Untersuchungen von Fittig und Rügheimer bekannt geworden.

Phenyl-normalpropylalkohol[1]): $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. Diese Verbindung entsteht in überwiegender Menge, neben Allylbenzol, wenn man Zimmtalkohol mit ziemlich viel Wasser übergiesst und mehrere Tage im siedenden Wasserbade am Rückflusskühler mit Natriumamalgam behandelt. Durch Ausschütteln der Reactionsflüssigkeit mit Aether gewinnt man eine ätherische Lösung der beiden Producte, die sich nach Verdunsten des Aethers durch wiederholte fractionirte Destillation von einander trennen lassen.

Da der Phenyl-propylalkohol im käuflichen Zimmtalkohol vorkommt, so war zu vermuthen, dass er sich in Form eines Aethers im Storax vorfinde. Diese Vermuthung von Fittig und Rügheimer ist durch v. Miller bestätigt worden, der ihn in Form von Zimmtsäure-phenylpropyläther neben Styracin im Storax beobachtete. Fittig und Rügheimer sind ferner der Ansicht, dass das von Scharling schon vor langer Zeit als Styracon beschriebene Product nichts anders als Phenyl-propylalkohol gewesen sei.

Der Phenyl-propylalkohol bildet eine dickflüssige, vollkommen farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,008 spec. Gew. bei 18°. In Wasser ist er etwas löslich, mit Alkohol, Aether und Eisessig fast in jedem Verhältniss mischbar. Er siedet constant bei 235° (uncorr.) und erstarrt bei —18° nicht. Durch vorsichtige Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessiglösung geht er in Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure) über.

Essigsäure-phenyl-propyläther: $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.O.C_2H_3O$, bildet sich unter ziemlich heftiger Reaction beim Vermischen des Alkohols mit Chloracetyl. Er ist eine schwach gelb gefärbte, fast geruchlose Flüssigkeit, die bei 244—245° siedet, viel dünnflüssiger als der Alkohol ist und gleichfalls bei —18° nicht erstarrt. In Wasser ist der Aether unlöslich.

---

[1]) Fittig und Rügheimer, Berl. Ber. (1873) **6**, 214. Ann. Ch. (1874) **172**, 122. Scharling, Ann. Ch. (1856) **97**, 90. v. Miller, Berl. Ber. (1876) **9**, 274. Ann. Ch. (1877) **188**, 184.

Benzoësäure- und Zimmtsäure-phenylpropyläther werden bei Benzoësäure resp. Zimmtsäure beschrieben.

Die zwei zuletzt beschriebenen Alkohole gehören mit dem Benzylalkohol in eine homologe Reihe und man sollte erwarten, dass sie gleiche Siedepunktsdifferenzen zeigen würden. Radziszewski [1]) hat jedoch auf die merkwürdige Thatsache aufmerksam gemacht, dass dem nicht so ist, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergiebt:

Phenyl-methylalkohol (Benzylalkohol) . .	Siedep.	204°	Diff. 8°.
Phenyl-äthylalkohol	»	212°	
Phenyl-propylalkohol	»	235°	Diff. 23°.

Es möge hier schon bemerkt werden, dass die diesen drei Alkoholen entsprechenden einbasischen Säuren eine entsprechende Unregelmässigkeit zeigen.

Aromatische Alkohole: $C_{10}H_{14}O$. 1993.

Für aromatische Alkohole von der empirischen Formel: $C_{10}H_{14}O$, deutet die Theorie die Existenz von mehr als 60 isomeren Modificationen an, von welchen 42 primär sind. Man kennt dermalen nur einen nach dieser Formel zusammengesetzten Alkohol, den Cuminalkohol. Er leitet sich von einem Diderivat des Benzols, einem Methyl-Propyl-benzol ab; entspricht also dem Cymol, mit welchem er auch durch mehrfache Uebergänge thatsächlich verknüpft ist. Er steht weiter zum Cuminalkohol und zur Cuminsäure in genetischen Beziehungen:

$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}CH_2.OH\\C_3H_7\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}CHO\\C_3H_7\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\C_3H_7\end{cases}$
Cymol	Cuminalkohol	Cuminaldehyd	Cuminsäure.

Da er und die aus ihm entstehende Cuminsäure bei der Oxydation Terephtalsäure liefern, muss er in die Reihe der Paraderivate gestellt werden. Es ist weiter unzweifelhaft, dass er ein primärer Alkohol ist, und dass sich der alkoholische Wasserrest in der Methylgruppe und nicht etwa in der Propylgruppe befindet. Dagegen ist bis jetzt nicht mit Sicherheit nachgewiesen, ob er Normalpropyl ($-CH_2-CH_2-CH_3$) oder Isopropyl ($-CH<^{CH_3}_{CH_3}$) enthält, wenngleich die letztere Annahme die grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat.

In Betreff der Frage, ob im Cuminalkohol Normal-propyl oder Iso-propyl anzunehmen sei, stehen sich die Resultate verschiedener, wie es scheint sorgfältig studirter Reactionen unvermittelt gegenüber.

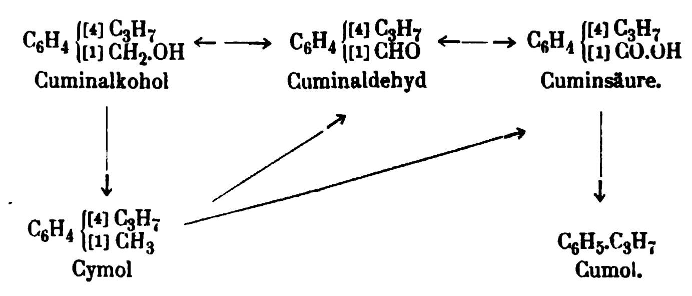
Der Cuminalkohol steht in engster Beziehung zum Cuminaldehyd (Cuminol) und zu der Cuminsäure. Während er durch Oxydation in Cuminaldehyd und Cuminsäure übergeht, wird er umgekehrt durch Reduction der Cuminsäure und des Cuminaldehydes, sowie durch Behandlung des Cuminaldehydes mit Kalihydrat erhalten. Die drei genannten Körper gehen also durch Reactionen in einander über, bei denen man keinen Grund hat eine Veränderung der Propylseitenkette anzunehmen.

---

[1]) Berl. Ber. (1876) 9, 373.

Behandelt man den Cuminalkohol in der Siedehitze mit Zinkstaub, so entsteht ein Cymol, welches identisch ist mit dem gewöhnlichen Cymol aus Campher etc. (Kraut [1]), Jacobsen [2]). Dasselbe Cymol wird auch durch Reduction des aus Cuminalkohol dargestellten Cumylchlorids mit Zink und Salzsäure erhalten (Paternò und Spica [3]). Mit dem Cuminaldehyd und der Cuminsäure steht das Cymol gleichfalls in directer Beziehung. Behandelt man Cymol ohne abzukühlen in Schwefelkohlenstofflösung mit Chlorchromsäure und zersetzt man die entstandene Verbindung mit Wasser, so entsteht Cuminaldehyd (Etard [4]). Im menschlichen Organismus wandelt sich das Cymol in Cuminsäure, bei Hunden unter Umständen in die zugehörige Glycocollverbindung, die Cuminursäure um (Nencki und Ziegler [5]), v. Gerichten [6]), Jacobsen [7]). Andrerseits entsteht bei der Destillation von cuminsaurem Kalk Cumol (Gerhardt und Cahours [8]).

Schematisch kann man den Zusammenhang der fünf Körper folgendermassen darstellen:



Man sollte a priori erwarten, dass in den fünf Körpern des Schemas der gleiche Propylrest vorhanden wäre. Dem widersprechen jedoch zunächst schon die über Cymol und Cumol bekannt gewordenen Thatsachen, nach welchen man im Cymol einen anderen Propylrest als im Cumol annehmen muss und zwar im Cymol Normalpropyl, im Cumol aber Isopropyl.

Das Cymol entsteht nämlich durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Normalpropylbromid und p-Bromtoluol (Fittig, Schäfer und König [9]), Fittica [10]), Jacobsen [11]), also durch eine synthetische Reaction, bei welcher Umlagerungen weder wahrscheinlich noch bis jetzt beobachtet sind. Dass das Cymol bei der Behandlung mit Bromaluminium und Brom in Pentabromtoluol und Isopropylbromid zerfällt (Gustavson [12]), beweist nichts gegen diese Synthese, seit gezeigt wurde, dass das Normalpropylbromid durch Bromaluminium in Isopropylbromid

---

1) Ann. Ch. (1878) **192**, 222.
2) Berl. Ber. (1879) **12**, 434.
3) Gaz. chim. ital. (1879) **9**, 397.
4) Compt. rend. (1880) **90**, 535.
5) Berl. Ber. (1872) **5**, 750.
6) Ibid. (1878) **11**, 369 Anm.
7) Ibid. (1879) **12**, 1512.
8) Ann. Ch. (1841) **38**, 88.
9) Ann. Ch. (1869) **149**, 334.
10) Berl. Ber. (1873) **6**, 938. Ann. Ch. (1874) **172**, 303.
11) Berl. Ber. (1878) **11**, 2050.
12) Ibid. (1877) **10**, 1101 Corr.

übergeht (Kekulé und Schrötter[1]). Die directe Synthese eines Isopropyl-haltigen Cymols durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Isopropylbromid und p-Bromtoluol hat bis jetzt nicht gelingen wollen (Jacobsen); aber das eben angegebene, synthetisch gewonnene Resultat empfängt eine indirecte Bestätigung dadurch, dass durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von p-Bromcumol (aus Cuminsäure-Cumol) und Jodmethyl nicht Cymol, sondern ein vom Cymol verschiedener, mit ihm isomerer Kohlenwasserstoff, das Isocymol, gebildet wird (Jacobsen[2]), in welchem offenbar, wie in dem Cumol selbst, Isopropyl angenommen werden muss. Es wird weiter dadurch bestätigt, dass dasselbe Normalpropyl-benzol auch durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzylchlorid erhalten werden kann (Paternò und Spica[3]), und es findet eine weitere Stütze in den Eigenschaften der p-Methylphenylpropionsäure, die v. Gerichten[4]) aus dem Cymol dargestellt hat.

Was andrerseits das Cumol angeht, so ist zunächst nachgewiesen, dass bei Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Normal-propylbromid und p-Brombenzol nicht Cumol, sondern ein mit dem Cuminsäure-Cumol isomerer Kohlenwasserstoff, das Isocumol (Normalpropyl-benzol), erhalten wird (Fittig, Schäfer und König). Isopropylbenzol durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Isopropylbromid und p-Brombenzol darzustellen, hat Fittig und Hoogewerff[5]) nicht gelingen wollen; während Jacobsen[6]) später behauptet, bei dieser Reaction eine sehr kleine Menge eines mit dem Cuminsäure-Cumol identischen Kohlenwasserstoffs erhalten zu haben. Durch Einwirkung von Aluminiumbromid auf ein Gemisch von Benzol mit Normalpropylbromid und mit Isopropylbromid hat Gustavson[7]) die Bildung eines und desselben Kohlenwasserstoffs beobachtet, den er für identisch mit Cuminsäure-Cumol erklärt. Seitdem von Kekulé und Schrötter gezeigt worden ist, dass das Normalpropylbromid durch Bromaluminium in Isopropylbromid umgewandelt wird, kann kaum ein Zweifel darüber sein, dass der von Gustavson dargestellte Kohlenwasserstoff Isopropyl enthält. Die von Liebmann[9]) ausgeführte directe Synthese eines mit dem Cuminsäure-Cumol identischen Kohlenwasserstoffes aus Benzylidenchlorid (Benzalchlorid) und Zinkmethyl scheint geeignet, den letzten Zweifel darüber, dass im Cuminsäure-Cumol das Isopropylbenzol vorliegt, zu beseitigen.

Da nun aus Cuminalkohol mit Zinkstaub Cymol entsteht; da das Cuminylchlorid bei der Reduction mit Zink und Salzsäure Cymol liefert; da das Cymol durch Chlorchromsäure zu Cumylaldehyd oxydirt wird und im Organismus in Cuminsäure resp. Cuminursäure übergeht: so könnte man sich zu der Annahme berechtigt glauben, dass im Cuminalkohol, dem Cuminaldehyd und der Cuminsäure derselbe Propylrest wie im Cymol, also Normalpropyl enthalten sei. Bei der Bildung von Cumol (Isopropylbenzol) aus cuminsaurem Kalk wäre dann eine Umwandlung von Normalpropyl in Isopropyl anzunehmen. Gegen diese Schlussfolgerungen sprechen indessen folgende Thatsachen:

---

[1]) Berl. Ber. (1879) **12**, 2279.
[2]) Ibid. (1879) **12**, 429.
[3]) Ibid. (1877) **10**, 294. Corr. Gazz. chim. ital. (1877) **7**, 21.
[4]) Berl. Ber. (1878) **11**, 1720.
[5]) Ann. Ch. (1869) **149**, 332.
[6]) Berl. Ber. (1875) **8**, 1260; (1878) **11**, 2052.
[7]) Ibid. (1878) **11**, 1251.
[8]) Ibid. (1879) **12**, 2279.
[9]) Ibid. (1880) **13**, 45.

Aus Normalpropylbromid und p-Dibrombenzol ist durch Einwirkung von Natrium ein p-Dipropylbenzol erhalten worden, welches offenbar zwei Normalpropyle enthält und bei der Oxydation eine mit der Cuminsäure (Schmp. 118°) sicher nicht identische Säure, die p-Normalpropyl-benzoësäure (Schmp. 140°) liefert (Hermann Körner[1]), Paternò und Spica[2]), Paternò[3]). Danach muss man annehmen, in der Cuminsäure sei Isopropyl enthalten und demgemäss auch in dem Cuminaldehyd und im Cuminalkohol. Zu Gunsten dieser Annahme spricht in Betreff des Cuminalkohols auch noch die Beobachtung, dass das aus Cuminalkohol dargestellte Cumylchlorid bei Einwirkung von Zinkäthyl ein mit dem obenerwähnten p-Dipropylbenzol nur isomeres p-Dipropylbenzol liefert, in welchem, der Bildung nach, ein Normalpropyl und ein Isopropyl angenommen werden müssen, und welches bei der Oxydation dieselbe auch aus dem isomeren Di-normalpropylbenzol entstehende Normalpropyl-benzoësäure liefert (Paternò und Spica).

Somit scheint sehr Vieles dafür zu sprechen, dass nicht nur im Cumol, sondern auch in der Cuminsäure, dem Cuminaldehyd und dem Cuminalkohol Isopropyl enthalten sei. Nimmt man dabei, der oben mitgetheilten Synthese entsprechend, im Cymol Normalpropyl an, mit welcher Annahme die Bildung des mit dem Cymol isomeren Isocymols aus Cumol in Uebereinstimmung steht, so wird man zu den weiteren Annahmen genöthigt, bei der Behandlung von Cuminalkohol mit Zinkstaub und bei der Reduction des Cumylchlorids mittelst Zink und Salzsäure fände eine Umwandlung von Isopropyl in Normalpropyl, bei der Oxydation des Cymols mit Chlorchromsäure und bei dem im thierischen Organismus stattfindenden Uebergang des Cymols in Cuminsäure eine Umwandlung von Normalpropyl in Isopropyl statt. Man wird sich nicht verhehlen können, dass diese Annahmen wenig Wahrscheinlichkeit für sich haben.

Aus Allem ergiebt sich, dass die dermalen vorliegenden Versuchsresultate thatsächliche Widersprüche einschliessen, welche nur durch neue Experimente beseitigt werden können.

Cuminalkohol: $C_{10}H_{14}O = C_6H_4\begin{cases}[1]\ CH_2.OH \\ [4]\ C_3H_7\end{cases}$. Er wurde 1854 von Kraut[4]) nach derselben Methode erhalten, die Cannizzaro zur Darstellung von Benzylalkohol in Anwendung gebracht hatte, also durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf den entsprechenden Aldehyd:

$$2C_6H_4\begin{cases}[1]\ CHO \\ [4]\ C_3H_7\end{cases} + KOH = C_6H_4\begin{cases}[1]\ CH_2.OH \\ [4]\ C_3H_7\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}[1]\ COOK \\ [4]\ C_3H_7\end{cases}$$

Cuminaldehyd — Cuminalkohol — Cuminsaures Kalium.

Der Cuminalkohol ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch; er siedet bei 246°,6 corr. und besitzt bei 15° ein spec. Gew. von 0,9775 (Kraut[5]). Von Salpetersäure wird er zu Cuminsäure oxydirt, ebenso liefert er beim Kochen mit alkoholischem Kali

[1]) Berl. Ber. (1878) **11**, 1863.

[2]) Ibid. (1876) **9**, 581 Corr.; (1877) **10**, 1746 Corr. Gazz. chim. ital. (1876) **6**, 99; (1877) **7**, 361.

[3]) Berl. Ber. (1878) **11**, 2233.

[4]) Kraut, Ann. Ch. (1854) **112**, 66.

[5]) Kraut, Ann. Ch. (1878) **192**, 222. Vgl. Jacobsen, Berl. Ber. **12**, **434**.

nach Richard Meyer [1]) nur Cuminsäure, ohne dass neben dieser noch Cymol entstände, wie Kraut, der diese Reaction zuerst studirte, angab. Erhitzt man Cuminalkohol am Rückflusskühler anhaltend mit Zinkstaub, so liefert er nach Kraut ohne merkbare Mengen von Nebenproducten einen bei 174°,8 siedenden Kohlenwasserstoff, der identisch ist mit dem Cymol aus Römisch-Kümmelöl und Kampher. Leitet man Cuminalkohol über glühenden Zinkstaub, so entsteht ein bei etwa 165° (uncorr.) siedender Kohlenwasserstoff, also wahrscheinlich auch Cymol (R. Meyer).

Die Aetherarten des Cuminalkohols sind nur sehr wenig untersucht. Das Cumylchlorid: $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ CH_2Cl \\ [4]\ C_3H_7 \end{cases}$, wurde von Rossi [2]) durch Einwirkung von Salzsäure auf Cuminalkohol dargestellt, dann in das Cyanid übergeführt und dieses in Homocuminsäure (p-Propyl-phenylessigsäure) umgewandelt. Durch Behandlung von Cumylchlorid (Siedepunkt gegen 230°) mit Zinkäthyl stellten Paternò und Spica [3]) ein p-Dipropylbenzol dar, das bei der Oxydation eine p-Propylbenzoësäure liefert, die von Cuminsäure verschieden ist. Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das Cumylchlorid entsteht nach Paternò und Spica [4]) gewöhnliches Cymol.

Dem Cuminalkohol entsprechende Ammoniakbasen sind ebenfalls von Rossi [5]) durch Einwirkung von Cumylchlorid auf alkoholisches Ammoniak dargestellt worden. Dabei werden gleichzeitig alle drei Ammoniakbasen gebildet; die tertiäre in freiem Zustand, die primäre und secundäre als salzsaure Salze, die durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt werden können. Das Cumylamin: $NH_2(C_{10}H_{13})$, ist flüssig, es siedet unter theilweiser Zersetzung bei 280°; das Dicumylamin: $NH(C_{10}H_{13})_2$, siedet unter Zersetzung bei etwa 300°; das Tricumylamin: $N(C_{10}H_{13})_3$, ist fest und krystallisirbar, es schmilzt bei 81—82°.

Das Cumylamin ist ausserdem in völlig verschiedener Weise von Czumpelik [6]) erhalten worden. Stellt man nämlich aus dem Nitril der Cuminsäure (Cumonitril) zunächst durch Schwefelwasserstoff das Thiocuminamid dar und behandelt man dieses in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure, so wird Cumylamin gebildet. Raab [7]) destillirte zur Darstellung des Cumylamin entweder Cumylcyanat oder Monocumylharnstoff mit Kalihydrat.

Das Cumylamin ist mit dem §. 1701 beschriebenen Amidocymol oder Cymidin isomer.

Cumylcyanat stellt Raab [7]) dar durch Erhitzen von Cumylchlorid mit Silbercyanat im Ueberschuss und Abdestilliren nach vollendeter Reaction. Die anfangs gelblich gefärbte, klare Flüssigkeit trübt sich rasch (offenbar durch Bildung von Cyanurat) und bildet nach und nach eine dicke Flüssigkeit. Das Cyanat wurde nicht analysenrein erhalten, allein seine Existenz ist bewiesen durch den Uebergang in Monocumylharnstoff bei der Behandlung mit Ammoniak.

---

[1]) R. Meyer, Berl. Ber. (1877) **10**, 149.
[2]) Ann. Ch. (1861) Suppl. **1**, 139.
[3]) Gaz. chim. ital. (1876) **6**, 99; (1877) **7**, 361.
[4]) Ibid. (1879) **9**, 397.
[5]) Ann. Ch. (1861) Suppl. **1**, 141.
[6]) Berl. Ber. (1869) **2**, 185.
[7]) Ibid. (1875) **8**, 1148; (1877) **10**, 52.

Monocumylharnstoff: $C_{10}H_{13}.NH.CO.NH_2$. Behandelt man frisch abdestillirtes Cumylcyanat mit Ammoniak, so gesteht es unter Wärmeentwicklung zu einer krystallinischen Masse, die aus kochendem Wasser umkrystallisirt, kleine Nadeln des Monocumylharnstoffs liefert, deren Schmelzpunkt bei 133° liegt.

Phenyl-cumyl-harnstoff: $C_{10}H_{13}.NH.CO.NH.C_6H_5$, entsteht wie der Cumylharnstoff, indem man das Cumylcyanat mit Anilin statt mit Ammoniak behandelt. Er ist in kaltem Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol. Aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wird er in kleinen, bei 146° schmelzenden Nadeln erhalten.

Dicumyl-harnstoff: $C_{10}H_{13}.NH.CO.NH.C_{10}H_{13}$, wird erhalten durch Einwirkung von Cumylamin auf Cumylcyanat. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet er kleine, bei 122° schmelzende Nadeln.

Symmetrischer Dicumyl-sulfoharnstoff: $C_{10}H_{13}.NH.CS.NH.C_{10}H_{13}$. Dieser Körper bildet sich einerseits, wenn man eine alkoholische Lösung von cumylsulfocarbaminsaurem Cumylamin, dem directen Einwirkungsproduct von Schwefelkohlenstoff auf Cumylamin so lange unter Rückflusskühlung kocht, als noch Schwefelwasserstoff entweicht; andrerseits bei dem Zusammentreffen von Cumylsenföl mit Cumylamin. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird er in weissen, atlasglänzenden Nadeln erhalten, die bei 128° schmelzen (Raab).

Cumylsenföl: $C_{10}H_{13}.N.CS$, bildet sich ganz analog wie das §. 1966 beschriebene Benzylsenföl. Löst man Cumylamin in Schwefelkohlenstoff auf, so erhält man das cumylsulfocarbaminsaure Cumylamin als weisse krystallinische Verbindung, jedoch nicht analysenrein, da es unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff leicht in Dicumylsulfoharnstoff übergeht. Zersetzt man diese weisse, krystallinische Verbindung in wässriger Lösung mit der berechneten Menge Quecksilberchlorid, so lässt sich das Senföl mit Wasserdampf übertreiben. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von nur schwachem, doch deutlichem Senfölgeruch, beginnt bei 245° unter Zersetzung zu sieden und während das Thermometer auf 270° steigt, entweichen Schwefelwasserstoff, Blausäure und Rhodanwasserstoff. Mit Ammoniak in Berührung geht es erst nach längerer Zeit in das in Nadeln krystallisirende Thiosinamin über (Raab).

Cumyl-carbamat, Carbaminsäurecumyläther: $NH_2.COO.C_{10}H_{13}$. Diesen Körper erhielt Spica [1]) durch Einwirkung von gasförmigem Chlorcyan auf Cuminalkohol, also nach derselben Reaction, nach der Cannizzaro die entsprechende Benzylverbindung (§. 1977) dargestellt hat. Als Nebenproduct entsteht eine ölige Flüssigkeit, die durch Wasserdampf vom Hauptproduct getrennt wird. Aus Wasser umkrystallisirt erhält man seideglänzende, prismatische Krystalle, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 88—89°, über 200° ist der Körper unzersetzt flüchtig. Aus den mit Wasserdampf übergegangenen Producten wurde Cuminalkohol, Cumylchlorür und eine noch nicht näher untersuchte, bei 108° schmelzende Substanz isolirt. Erhitzt man Cuminalkohol mit festem Chlorcyan auf 180°, so scheint eine ähnliche Reaction stattzufinden:

$$2C_6H_4 \begin{cases} [1]\, CH_2OH \\ [4]\, C_3H_7 \end{cases} + CNCl = C_6H_4 \begin{cases} [1]\, CH_2Cl \\ [4]\, C_3H_7 \end{cases} + C_6H_4 \begin{cases} [1]\, CH_2O.CO.NH_2 \\ [4]\, C_3H_7 \end{cases}.$$

Ueber die Bildung von Cuminalkohol und anderen Cumylverbindungen aus

---

[1]) Berl. Ber. (1876) 9, 82. Corr. Gazz. chim. ital. (1875) 5, 396.

dem Cymol liegen bis jetzt nur vorläufige Angaben von Czumpelik [1]) vor. Behandelt man siedendes Cymol (aus römisch Kümmelöl) mit Chlor, so entsteht ein des doppelten Austausches fähiges Chlorid, welches mit essigsaurem Kalium den Essigsäureäther des Cuminalkohols zu liefern scheint. Ob bei Bildung dieser Körper das Methyl oder vielleicht das Propyl des Cymols Veränderung erlitten hat, kann vorläufig nicht entschieden werden.

1994. Sycocerylalkohol: $C_{18}H_{30}O$. Der Sycocerylalkohol ist seiner empirischen Formel nach mit dem Benzylalkohol homolog; seine Constitution ist bis jetzt völlig unbekannt. Er findet sich als Essigsäure-Sycoceryläther in dem von Neu-Süd-Wales stammenden Harz von Ficus rubiginosa, welches gelegentlich der Pariser Ausstellung von 1855 von Warren de la Rue und H. Müller [2]) untersucht wurde. Kalter Alkohol entzieht diesem Harz etwa 73 % einer amorphen, harzartigen Materie, die als Sycoretin bezeichnet wird. Behandelt man den Rückstand mit siedendem Alkohol, so bleiben etwa 13 % einer kautschukartigen Substanz ungelöst; die heisse, alkoholische Lösung setzt beim Erkalten etwa 14 % essigsaures Sycoceryl ab.

Das essigsaure Sycoceryl: $C_{20}H_{32}O_2$, krystallisirt, nachdem es durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt ist, aus Alkohol in kleinen Blättchen, aus Aether in sechsseitigen Tafeln. Es schmilzt bei 118—120° und wird bei 80° wieder fest; es siedet fast ohne Zersetzung. Durch eine Lösung von Natrium in Alkohol wird es in Essigsäure und Sycocerylalkohol gespalten. Der Sycocerylalkohol krystallisirt in feinen, häufig zu Warzen gruppirten Nadeln; er schmilzt bei etwa 90°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Benzol etc. Bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid erzeugt er, wie es scheint, ein Chlorid, beim Behandeln mit Chlor, Brom, Jod oder kalter Salpetersäure Substitutionsproducte. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird er in eine krystallisirbare Säure umgewandelt. Behandelt man Sycocerylalkohol mit Benzoylchlorid, so wird der krystallisirbare Benzoësäureäther gebildet; Acetylchlorid regenerirt Essigsäure-Sycoceryläther, der in allen Eigenschaften mit dem aus dem Rohmaterial direct dargestellten übereinstimmt.

Aromatische Aldehyde: $C_nH_{2n-8}O$.

[Bearbeitet von Aug. Kekulé und R. Anschütz.]

1995. An die Gruppe der einwerthigen aromatischen Alkohole (§§. 1963 ff.) reihen sich in mehrfach schon besprochener Weise die aromatischen Aldehyde von der Formel: $C_nH_{2n-8}O$, und die mit ihnen in nächster Beziehung stehenden Substanzen an. In allen diesen Körpern sind zwei Verwandtschaften eines und desselben Kohlenstoffatoms, und zwar desjenigen Kohlenstoff-

[1]) Berl. Ber. (1870) 3, 481.

[2]) Jahresbericht. 1861. 637. — Philos. Transactions. 1860. 43.

atoms, welches die an den aromatischen Kern angelagerte Seitenkette abschliesst, mit anderen Elementen als mit Wasserstoff gebunden. Die aromatischen Aldehyde, auf welche alle anderen hierher gehörigen Körper bezogen werden können, enthalten also die für die Aldehyde überhaupt charakteristische Gruppe: —CHO.

Bei allen Metamorphosen, die an dieser an einen Benzolrest direct oder durch Vermittlung anderer Kohlenstoffatome angelagerten Gruppe erfolgen, zeigen die aromatischen Aldehyde im allgemeinen ein ganz entsprechendes Verhalten wie die Aldehyde aus der Klasse der Fettkörper (vgl. §§. 803 u. f.). Andrerseits aber können in dem vom Benzol herrührenden Rest, wie bei allen aromatischen Verbindungen, zahlreiche substituirende Umwandlungen hervorgebracht werden.

Man kennt bis jetzt die folgenden aromatischen Aldehyde:

$C_7H_6O = C_6H_5.CHO$ Benzaldehyd (Bittermandelöl, Phenylformaldehyd).

$C_8H_8O = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CHO\end{cases}$ Tolylaldehyde (Methylphenyl-formaldehyd).

» $= C_6H_5.CH_2.CHO$ α-Tolylaldehyd (Phenyl-acetaldehyd).

$C_{10}H_{12}O = C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\CHO\end{cases}$ Cuminaldehyd (Propylphenyl-formaldehyd).

Nur der Benzaldehyd ist in Bezug auf seine Abkömmlinge ausführlich untersucht; nächst ihm der Cuminaldehyd; die Aldehyde von der Formel: C_8H_8O, sind noch wenig bekannt. Von den Tolylaldehyden: C_8H_8O, sind ebenso viele möglich als primäre Alkohole von der Formel: $C_8H_{10}O$, also vier, denn jedem der Alkohole entspricht ein Aldehyd. Drei der Tolylaldehyde sind als Diderivate des Benzols aufzufassen, ihre Isomerie beruht auf der relativ verschiedenen Stellung der Seitenketten, der vierte ist ein Monoderivat, er entspricht dem α-Tolylalkohol (Phenyl-äthylalkohol) und wird als α-Tolylaldehyd (Phenyl-acetaldehyd) bezeichnet.

Der allgemeine Charakter der aromatischen Aldehyde wird schon durch die oben angedeutete Analogie mit den Aldehyden aus der Klasse der Fettkörper in ziemlich erschöpfender Weise ausgedrückt; indessen finden zwischen den beiden Klassen von Aldehyden doch bemerkenswerthe Unterschiede statt, die bei der sonst vorhandenen Aehnlichkeit gerade besonders hervorgehoben werden müssen.

1) Die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe erzeugen mit Chlorchromsäure Verbindungen, die von Wasser so zerlegt werden, dass aromatische Aldehyde entstehen. Dabei scheinen die in den aromatischen Kohlenwasserstoffen vorhandenen CH_3-Gruppen in erster Linie angegriffen zu werden (Etard).

2) Die aromatischen Aldehyde entstehen sehr leicht bei Oxydation der aromatischen Alkohole; sie können umgekehrt durch Zufuhr von Wasserstoff in aromatische Alkohole umgewandelt werden.

3) Die aromatischen Aldehyde oxydiren sich sehr leicht und geben dabei in die entsprechenden aromatischen Säuren über. Umgekehrt können

die aromatischen Säuren bei geeigneter Behandlung mit Natriumamalgam zu aromatischen Aldehyden reducirt werden, und sie liefern auch bei Destillation ihrer Salze mit einem ameisensauren Salz die ihnen entsprechenden Aldehyde.

4) Aehnlich wie einzelne Aldehyde aus der Klasse der Fettkörper (vgl. Valeraldehyd, §. 917), aber weit leichter als diese, können diearomatischen Aldehyde, z. B. bei Einwirkung alkoholischer Kalilösung, gleichzeitig den entsprechenden aromatischen Alkohol und die zugehörige aromatische Säure liefern. Dabei wird ein Theil des Aldehyds durch Wasserstoffaufnahme reducirt, der andere durch Sauerstoffaufnahme oxydirt.

5) Bei Einwirkung von Chlor tauschen die aromatischen Aldehyde ein Wasserstoffatom der Seitenkette gegen Chlor aus und liefern so die entsprechenden Säurechloride. In umgekehrter Weise können aus diesen Säurechloriden die Aldehyde wieder regenerirt werden.

6) Der Sauerstoff der aromatischen Aldehyde kann, z. B. bei Einwirkung von Phosphorchlorid oder Phosphorbromid, durch zwei Atome Chlor oder Brom ersetzt werden; so entstehen Dichloride, die in Bezug auf Bildung, Constitution und Verhalten dem aus dem Acetaldehyd entstehenden Aethylidenchlorid völlig analog sind. Aus diesen Chloriden oder Bromiden können dann, z. B. durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung, die Aldehyde wieder regenerirt werden.

Da diese aus den Aldehyden sich herleitenden Chloride auch durch Einwirkung von Chlor auf die heissen Dämpfe der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe gebildet werden können, so ist, wenigstens in einzelnen Fällen, die Darstellung der Aldehyde aus den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe auch auf diesem Weg möglich (vgl. oben No. 1).

7) Die aromatischen Aldehyde zeigen, ganz ähnlich wie die Aldehyde aus der Klasse der Fettkörper, bei manchen Reactionen das Verhalten von Anhydriden zweiwerthiger Alkohole. Ebensowenig wie in der Klasse der Fettkörper sind bei den aromatischen Substanzen derartige zweiwerthige Alkohole für sich darstellbar; man kennt nur Verbindungen, die als von ihnen sich herleitende Aetherarten angesehen werden müssen. Diese liefern bei allen Reactionen, bei welchen die Bildung des zweiwerthigen Alkohols etwa hätte erwartet werden dürfen, das diesem Alkohol entsprechende Anhydrid, den Aldehyd.

8) Wie die Aldehyde aus der Klasse der Fettkörper, so vereinigen sich auch die aromatischen Aldehyde sehr leicht mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirbaren Verbindungen, aus welchen die Aldehyde leicht regenerirt werden können. Diese Verbindungen werden bisweilen als additionelle Verbindungen angesehen, sie sind wohl, wie dies beim Benzaldehyd näher erörtert werden soll (§. 1998) in ähnlicher Weise zu deuten wie die in Nr. 6 erwähnten Aetherarten.

9) Auch mit Cyanwasserstoff treten die aromatischen Aldehyde direct in Bindung. Die so erzeugten Substanzen zeigen, genau wie die entsprechenden Abkömmlinge der Aldehyde aus der Klasse der Fettkörper, das Verhalten von Nitrilen; sie spalten sich, durch Aufnahme von Wasser, in Ammoniak und in der Milchsäure entsprechende aromatische Säuren.

10) Gegen Ammoniak zeigen die aromatischen Aldehyde ein von den Aldehyden aus der Klasse der Fettkörper abweichendes Verhalten. Während die letzteren, ohne Wasseraustritt, sich mit einem Molecül Ammoniak vereinigen, z. B.:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} + NH_3 = \underset{\text{Aldehydammoniak.}}{C_2H_4O.NH_3} = CH_3.CH(NH_2)(OH)$$

um so Verbindungen zu erzeugen, die in ähnlicher Weise constituirt sind wie die in Nr. 6 erwähnten Aetherarten, treten die aromatischen Aldehyde mit Ammoniak besonders leicht nach folgender Gleichung zusammen:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{3C_7H_6O} + 2NH_3 = 3H_2O + \underset{\text{Hydrobenzamid.}}{C_{21}H_{18}N_2} = (C_6H_5.CH)_3N_2$$

Alle diese Reactionen sind wesentlich für den ersten Körper der Reihe der aromatischen Aldehyde, den Benzaldehyd, untersucht worden und desshalb bei diesem eingehender beschrieben; einzelne sind auch für den Cuminaldehyd beobachtet; sie dürfen aber wohl als charakteristisch für alle aromatischen Aldehyde angesehen werden.

Zahlreiche andere Metamorphosen, die bis jetzt nur für den Benzaldehyd beobachtet worden sind und die vielleicht auch nur bei ihm eintreten, sind erst bei dieser Substanz zu besprechen.

Das Gesammtverhalten der aromatischen Aldehyde wird in sehr befriedigender Weise erklärt durch die jetzt gebräuchliche und schon §. 1960 No. I. 2 erörterte Ansicht über die Constitution dieser Körper, die für den einfachsten Repräsentanten der Gruppe, den Benzaldehyd, in folgender Formel ihren Ausdruck findet:

$$C_6H_5.C{<}^{O}_{H} \,.$$

Diese Formel zeigt zunächst die Beziehungen der aromatischen Aldehyde zum Benzol und zu denjenigen Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, von welchen die betreffenden Aldehyde sich ableiten. Sie zeigt weiter, dass die wichtigsten Metamorphosen der aromatischen Aldehyde wesentlich in drei Gruppen gebracht werden können:

1) Bei einzelnen Reactionen (Nr. 3 u. 5) wird der Wasserstoff der Aldehydgruppe weggenommen, er wird durch Chlor oder durch den Wasserrest OH ersetzt:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5.CO.H} \qquad \underset{\text{Benzoylchlorid}}{C_6H_5.CO.Cl} \qquad \underset{\text{Benzoësäure,}}{C_6H_5.CO.OH}$$

dabei bleibt der Rest: $C_6H_5.CO$, unverändert und kann also als gemeinsames Radical der betreffenden Verbindungen angesehen werden. Da man früher gerade auf diese Reactionen vorzugsweise Werth legte, betrachtete man den Benzaldehyd als Hydrür des Radicals Benzoyl: C_7H_5O, und bezeichnete ihn auch wohl als Benzoylhydrür.

2) Bei anderen Reactionen bleibt der Wasserstoff der Aldehydgruppe

unangegriffen, aber der Sauerstoff wird durch andere Elemente oder Gruppen ersetzt (Nr. 6, 7, 10):

$C_6H_5.CH.O$	$C_6H_5.CH.Cl_2$	$C_6H_5.CH(O.C_2H_5)_2$
Benzaldehyd	Benzylenchlorid	Benzylen-äther.

Jetzt kann die Gruppe: $C_6H_5.CH$, als gemeinsames Radical (Benzylen) der betreffenden Verbindungen angesehen werden.

3) Bei noch anderen Reactionen (Nr. 8, 9 und auch 2) richtet sich der doppelt gebundene Sauerstoff gewissermassen auf, um in einfache Bindung zu treten. Er bindet dann in der Regel ein H-Atom der einwirkenden Substanz, während der Rest derselben sich an die durch partielle Lösung des Sauerstoffs disponibel werdende Kohlenstoff-Verwandtschaft bindet:

$C_6H_5.C\lessgtr^{O}_{H}$	$C_6H_5.CH<^{OH}_{H}$	$C_6H_5.CH<^{OH}_{SO_3K}$	$C_6H_5.CH<^{OH}_{CN}$
Benzaldehyd	Benzylalkohol.		

Benzaldehyd, Bittermandelöl: $C_7H_6O = C_6H_5.CHO$. **1996.**

Dass aus den bitteren Mandeln ausser einem fetten Oel und Blausäure noch ein ätherisches Oel dargestellt werden kann, wurde schon 1803 von Martrès beobachtet; Stange erkannte später die aus dem Bittermandelöl entstehende krystallisirte Säure als Benzoësäure. Die Zusammensetzung des reinen Bittermandelöls, seine Beziehungen zur Benzoësäure und zu anderen Benzoylverbindungen wurden 1832 von Wöhler und Liebig [1]) in einer ausführlichen Untersuchung, die auf die Entwicklung der organischen Chemie den wesentlichsten Einfluss ausübte, festgestellt. Seitdem ist das Bittermandelöl sehr häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen.

Vorkommen und Bildung. I. Der Benzaldehyd ist bis jetzt nicht fertig gebildet in der Natur gefunden worden, aber er bildet den Hauptbestandtheil des aus den bitteren Mandeln darstellbaren ätherischen Oels. In den bitteren Mandeln ist nämlich eine stickstoffhaltige, krystallisirbare Verbindung, das Amygdalin, enthalten, welche unter dem Einfluss des ebenfalls in den Mandeln vorkommenden Emulsins, oder auch unter dem Einfluss anderer fermentartig wirkender Eiweisskörper durch eine Art von Gährung in Blausäure, Zucker (Dextrose §. 1464) und Benzaldehyd zerfällt:

$C_{20}H_{27}NO_{11}$	$+$	$2H_2O$	$=$	CNH	$+$	$2C_6H_{12}O_6$	$+$	C_7H_6O
Amygdalin				Blausäure		Dextrose		Benzaldehyd.

Ausser aus den bitteren Mandeln (Amygdalus amara) kann auch aus Pfirsichkernen (Amygdalus persica), aus den Kernen der Aprikosen, Kirschen etc., aus Rinde, Blüthen und Kernen von Prunus padus, aus den Blättern von Prunus laurocerasus und überhaupt aus vielen der Familie der Amygdaleen und Pomaceen zugehörigen Pflanzen ein ätherisches Oel bereitet werden, welches neben Cyanwasserstoff Benzaldehyd enthält.

[1]) Ann. Ch. (1832) 3. 249.

II. Von theoretischem Gesichtspunkt aus sind wesentlich folgende Bildungsweisen des Benzaldehyds von Interesse. 1) Aus Toluol wird, nach einer vorläufigen Mittheilung von Etard [1]) bei Einwirkung von Chlorchromsäure und Zersetzung der gebildeten Verbindung mit Wasser Benzaldehyd erhalten. Auch durch directe Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe mittelst freien Sauerstoffs kann Benzaldehyd gebildet werden, wenn eine glühende Platin- oder Palladiumspirale die Wirkung des Sauerstoffs der Luft auf die Dämpfe aromatischer Kohlenwasserstoffe vermittelt. Benzol, Toluol, Xylol und Cumol liefern so Benzaldehyd und Benzoësäure. Bei Benzol und Toluol wiegt die Benzoësäure, bei Xylol und Cumol der Benzaldehyd vor (Coquillion [2]). 2) Aus Benzylalkohol entsteht durch oxydirende Agentien leicht Benzaldehyd (Cannizzaro [3]). 3) Beim Kochen von Benzylchlorid sowohl mit verdünnter Salpetersäure als mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Blei wird Benzaldehyd gebildet (Lauth und Grimaux [4]). Aus Benzylchlorid und ebenso aus Benzylbromid hat Zincke auch durch Erhitzen mit Kupferoxyd Benzaldehyd erhalten. Durch Einwirkung von Brom und Jod, bei Gegenwart von Wasser, auf Dibenzylamin und Tribenzylamin entsteht, nach Limpricht, Benzaldehyd (§. 1992). Auch aus Benzylmethyläther (§. 1971) entsteht, nach Sintenis, durch Behandeln mit Chlor neben Chlormethyl Benzaldehyd. 4) Das ebenfalls aus dem Toluol darstellbare Benzylenchlorid (§. 1999) erzeugt Benzaldehyd, wenn es mit alkoholischem Kali oder Wasser auf 200° erhitzt wird (Cahours [5]), oder wenn man es unter Petroleumkohlenwasserstoffen mit oxalsaurem Silber behandelt (Golowkinsky [6]). Dasselbe Benzylenchlorid liefert, nach Oppenheim [7]), mit Schwefelsäure eine eigenthümliche Verbindung: $C_6H_5.CH(SO_4H)_2$ (§. 2001), die mit Wasser sofort in Schwefelsäure und Benzaldehyd zerfällt. 5) Aus Benzoësäure und anderen Benzoylverbindungen ist in mehrfacher Weise Benzaldehyd erhalten worden. Die Benzoësäure liefert zunächst Benzaldehyd, wenn man nach der für die Bildung der Aldehyde überhaupt gültigen Methode (vgl. §. 804) ein benzoësaures Salz mit einem ameisensauren Salz der Destillation unterwirft (Piria [8]). Benzaldehyd soll auch entstehen, wenn man benzoësauren Kalk mit oxalsaurem Kalk und Kalkhydrat gemischt der Destillation unterwirft (Bogusch [9]). Kolbe [10]) hat durch Behandlung von wässriger Benzoësäure mit Natriumamalgam, Dusart [11]) durch Erhitzen von Benzoësäure mit Zinnoxydul unter Bildung

---

[1]) Compt. rend. (1880) **90**, 535.
[2]) Ibid. (1873) **77**, 444; (1875) **80**, 1089.
[3]) Ann. Ch. (1853) **88**, 129.
[4]) Ibid. (1867) **143**, 80.
[5]) Ibid. (1863) Suppl. **2**, 253; vgl. Wicke, ibid. (1857) **102**, 356.
[6]) Ibid. (1859) **111**, 252.
[7]) Berl. Ber. (1869) **2**, 213.
[8]) Ann. Ch. (1856) **100**, 104.
[9]) Berl. Ber. (1875) **8**, 164. Corr.
[10]) Ann. Ch. (1861) **118**, 122.
[11]) Compt. rend. (1862) **55**, 448.

von Zinnoxyd, Baeyer[1]) durch Ueberleiten von Benzoësäure über erhitzten Zinkstaub Benzaldehyd erhalten. Das Benzoylchlorid (§. 2036) hat Chiozza[2]) durch Einwirkung des mittelst unterphosphoriger Säure dargestellten Kupferwasserstoffs in Benzaldehyd umgewandelt, während Kolbe[3]) fand, dass das Benzoylcyanid (§. 2037) bei Einwirkung von Zink oder Quecksilber und Salzsäure Benzaldehyd erzeugt. Für die von der Benzoësäure sich herleitende Hippursäure (Benzoylglycocoll, §. 2060) ist nachgewiesen worden, dass sie bei Einwirkung von Natriumamalgam neben Glycocoll Benzaldehyd liefert (Erlenmeyer[4]). 6) Auch aus Phtalsäure hat Baeyer[5]) durch Einwirkung von erhitztem Zinkstaub, Dusart[6]) durch Destillation eines Gemenges von phtalsaurem Natron, oxalsaurem Kalk und Kalkhydrat Benzaldehyd erhalten.

III. Complicirter zusammengesetzte aromatische Verbindungen, namentlich solche, welche eine aus zwei oder mehr Kohlenstoffatomen gebildete Seitenkette enthalten, liefern sehr häufig bei der Oxydation Benzaldehyd, so ist z. B. aus Zimmtalkohol, Zimmtaldehyd (Zimmtöl) und Zimmtsäure, ebenso aus Mandelsäure, aus Dioxindolsilber und Wasser etc., dann aus Stilben u. s. f. Benzaldehyd erhalten worden.

IV. Man hat endlich beobachtet, dass die meisten Eiweisskörper, sowohl pflanzlichen als thierischen Ursprungs, bei der Oxydation mittelst Chromsäure oder Mangansuperoxyd und Schwefelsäure neben zahlreichen anderen Oxydationsproducten auch Benzaldehyd liefern (Guckelberger[7]), Keller[8]).

Darstellung und Reinigung. 1) Aus bitteren Mandeln. Die zerstossenen Mandeln werden, zur Entfernung des fetten Oels, kalt ausgepresst; die Mandelkleie mit warmem Wasser zu einem Brei angerührt und etwa 24 Stunden sich selbst überlassen, wobei das Amygdalin durch Einwirkung des Emulsins in Benzaldehyd, Blausäure und Zucker zerfällt. Dann wird, und zwar am zweckmässigsten mit gespanntem Wasserdampf, abdestillirt. Das rohe Bittermandelöl enthält stets viel Cyanwasserstoffsäure. Zur Reinigung schüttelt man längere Zeit mit Quecksilberoxyd und Wasser (Ittner), oder mit Kalkmilch und Eisenchlorür (Wöhler und Liebig) und destillirt nochmals mit Wasserdampf. Völlig reiner Benzaldehyd wird am besten aus der nachher zu beschreibenden Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natron gewonnen. Man schüttelt Bittermandelöl mit dem drei- bis vierfachen Volum einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron (sp. Gew. 1,23), presst die Krystalle aus, wäscht sie wiederholt mit kaltem Alkohol, und zerlegt dann durch eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natron. Bei allen Reinigungen wird das Product schliesslich für sich rectificirt. 2) Aus

1) Ann. Ch. (1866) **140**, 295.
2) Ibid. (1853) **85**, 232.
3) Ibid. (1856) **98**, 344.
4) Z. f. Ch. (1861) **4**, 548.
5) Ann. Ch. (1866) **140**, 295.
6) Ibid. (1863) **126**, 119.
7) Ibid. (1847) **64**, 39.
8) Ibid. (1849) **72**, 24.

Toluol. Die Darstellung von reinem und namentlich völlig chlorfreiem Benzaldehyd aus Toluol ist mit Schwierigkeiten verbunden; man stellt jedoch dermalen für die Bereitung des sog. Malachitgrüns (Bittermandelölgrüns) verhältnissmässig grosse Mengen von Benzaldehyd aus Toluol dar. Nach Lauth und Grimaux erhält man etwa ³/₄ der theoretischen Menge, wenn man Benzylchlorid (1 Th.) mit 1½ Th. salpetersaurem Blei und 10 Th. Wasser einige Stunden am Rückflusskühler kocht, die Flüssigkeit dann zur Hälfte abdestillirt und das mit dem Wasser übergegangene Oel durch die schwefligsaure Natronverbindung reinigt.

Eigenschaften. Der Benzaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit; er besitzt einen brennend aromatischen Geschmack und einen eigenthümlichen »Bittermandelöl«-Geruch. Er siedet etwas über 179°; sein spec. Gewicht ist bei 15° = 1,05[1]; die Dampfdichte ist von Grabowsky[2] zu 3,656 gefunden worden. Der reine Benzaldehyd ist in Wasser schwer löslich. Nach Flückiger[3] bedarf ein Theil 300 Theile Wasser, wobei es ziemlich gleich bleibt, ob das Wasser kalt oder warm ist. Mit Alkohol und mit Aether ist er mischbar. Er brennt mit stark russender Flamme. Der reine, völlig von Blausäure befreite Benzaldehyd wirkt nicht giftig.

Umwandlungen. Der Benzaldehyd kann durch eine schwach glühende Röhre geleitet werden ohne Zersetzung zu erleiden; lässt man die Dämpfe durch eine mit Bimstein gefüllte stark glühende Röhre streichen, so findet Zersetzung statt, es entsteht wesentlich Benzol und Kohlenoxyd (Barreswil und Boudault).

Der Benzaldehyd oxydirt sich ausnehmend leicht zu Benzoësäure. Er zieht, namentlich in reinem Zustand, Sauerstoff aus der Luft an; er wird beim Kochen mit wässriger Chromsäure, mit Braunstein und Schwefelsäure und auch mit gefälltem Eisenoxyd leicht oxydirt (Gräger[4]). Salpetersäure wirkt selbst beim Kochen nur langsam ein; aber sogar rothe rauchende Salpetersäure liefert nur Benzoësäure, während durch Salpeter-Schwefelsäure die Nitro-Gruppe sowohl an Stelle von Wasserstoff an den Benzolkern (§. 2010), als auch wie es scheint an Stelle des Wasserstoffs der COH-Gruppe tritt (§. 2037).

Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht unter Wasserstoffentwicklung benzoësaures Salz. Behandelt man Benzaldehyd mit alkoholischem Kali, so wird neben benzoësaurem Kali Benzylalkohol gebildet (vgl. §. 1964).

Von der Einwirkung des Natriums auf Benzaldehyd wird §. 1998 (Natriumverbindung) die Rede sein. Erwärmt man Benzaldehyd längere Zeit mit trockenem Natriumamalgam im Kohlensäurestrom auf 100°, so entsteht, nach P. Alexeyeff[5]), neben benzoësaurem Natron ein in Aether löslicher, bei etwa 314° siedender Körper, der nach der Formel: $C_{14}H_{10}O_2$, zusammengesetzt

[1] Mendelejeff, Z. f. Ch. (1860) **3**, 51.
[2] Ann. Ch. (1866) **138**, 185.
[3] Arch. Pharm. (1875) [3] **7**, 103.
[4] Ann. Ch. (1859) **111**, 124.
[5] Ann. Ch. (1864) **129**, 347.

zu sein scheint und also mit dem Benzil resp. dem Radical Benzoyl (§. 2092) isomer wäre. Behandelt man Benzaldehyd bei Anwesenheit von Wasser mit Natriumamalgam, so wird Benzylalkohol gebildet, dabei entsteht gleichzeitig Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn (Friedel, Church, Fittig und Ammann, Zincke und Forst). Jodwasserstoff wirkt beim Erhitzen auf 280° in anderer Weise reducirend, es entsteht wesentlich Toluol (Berthelot[1]); gasförmiger Jodwasserstoff erzeugt in der Kälte Benzylenoxyjodid (§. 1999).

Leitet man in siedenden Benzaldehyd Chlor, so wird Benzoylchlorid gebildet (Wöhler und Liebig). Neben Benzoylchlorid und Benzoësäure erhielt Laurent[2]) beim Behandeln von Bittermandelöl mit Chlorgas eine krystallisirbare, bei 325° schmelzende, wenig untersuchte Verbindung, die er als Stilbesinsäure bezeichnet und der er die Formel: $C_{28}H_{20}O_7$ zuschreibt. Bei Anwesenheit von Jod und in der Kälte entstehen Chlorsubstitutionsproducte (§. 2011). Schwefelsäureanhydrid giebt zur Bildung noch wenig untersuchter Sulfosäuren Veranlassung. Saure schwefligsaure Alkalien verbinden sich direct mit Benzaldehyd zu krystallisirbaren Verbindungen.

Durch Schwefelwasserstoff wird aus einer alkoholischen Lösung von Benzaldehyd ein nach der Formel eines geschwefelten Benzaldehyds (§. 2000) zusammengesetzter Körper erhalten.

Bei Einwirkung von Phosphorchlorid, von Kohlenoxychlorid und auch von Succinylchlorid auf Benzaldehyd wird Benzylenchlorid (§. 1999) gebildet; Phosphorpentabromid erzeugt in entsprechender Weise Benzylenbromid (§. 1999). Erhitzt man Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid, so entsteht Essigsäure-benzylenäther (§. 2001), mit Glycerin das sog. Benzoyl-glyceral (§. 2001).

Ammoniak erzeugt mit Benzaldehyd wesentlich Hydrobenzamid (§. 2003); durch Schwefelammonium entstehen Schwefelbenzen und Thiobenzaldin (§§. 2000 u. 2003). Die durch Behandeln von Benzaldehyd mit Ammoniakbasen und mit Säureamiden dargestellten Verbindungen sind §§. 2004—2006 beschrieben. Durch Einleiten von Cyansäuredämpfen in Benzaldehyd erhielt Liebig[3]) eine krystallisirbare Verbindung, die bis jetzt nicht näher untersucht ist (vgl. Trigensäure §. 1036).

Unter dem Einfluss der verschiedenartigsten Agentien erleidet der Benzaldehyd unter Verdoppelung des Moleculs bemerkenswerthe Umwandlungen; die so entstehenden Producte: Benzoïn, Hydrobenzoïn, Isohydrobenzoïn und Stilben, sind später beschrieben, weil in ihnen der Kohlenstoff der Seitenkette den Zusammenhang mehrerer Benzolreste veranlasst. Hier mag einstweilen erwähnt werden, dass das mit dem Benzaldehyd isomere Benzoïn: $C_{14}H_{12}O_2$, bei Einwirkung von Kali und namentlich von Cyankalium erzeugt wird, während das Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn: $C_{14}H_{14}O_2$, beim Behandeln des Benzaldehyds mit Natriumamalgam oder mit Zink und Säure entstehen

---

[1]) Jahresb. (1867) 346.

[2]) J. pr. Ch. (1845) 35, 430. Laurent und Gerhardt, Compt. rend. d. tr. ch. 1850, 117.

[3]) Ann. Ch. (1837) 23, 140. Anm.

und das Stilben: $C_{14}H_{12}$, durch längeres Erhitzen von Benzaldehyd mit Natrium dargestellt werden kann.

Von besonderem Interesse sind ferner einige synthetische Reactionen, bei welchen der Benzaldehyd durch Vereinigung mit anderen Kohlenstoffverbindungen Molecüle von einer grösseren Anzahl von Kohlenstoffatomen erzeugt. So giebt der Benzaldehyd Phenyloxyessigsäure (Mandelsäure: $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$), wenn er mit Cyanwasserstoff und verdünnter Salzsäure gekocht wird (Winkler); er liefert Zimmtsäure (β-Phenylacrylsäure: $C_6H_5.CH{=}CH.COOH$), wenn er mit Acetylchlorid erhitzt wird (Bertagnini und Kraut), und er bildet mit Butyrylchlorid die mit der Zimmtsäure homologe Phenylangelicasäure (Bieber und Fittig). Säuren der Zimmtsäurereihe entstehen auch, wenn man Benzaldehyd, das Anhydrid einer einbasischen, gesättigten Fettsäure und gleichzeitig das Natriumsalz der betreffenden Fettsäure miteinander erhitzt; so ist aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die Zimmtsäure, aus Benzaldehyd, Propionsäure und Natriumpropionat eine Phenylcrotonsäure, aus Benzaldehyd, Buttersäureanhydrid und Natriumbutyrat eine Phenylangelicasäure gewonnen worden (Perkin). Ferner erhält man aus Benzaldehyd, Bernsteinsäureanhydrid und Natriumsuccinat unter Kohlensäureabspaltung Isophenylcrotonsäure (Perkin). Durch Erhitzen von phenylessigsaurem Natrium mit Benzaldehyd und überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht Phenylzimmtsäure (Oglialoro). Die Phenole haben, wie Baeyer gezeigt hat, die Fähigkeit, sich mit Benzaldehyd bei Anwesenheit einer Wasser entziehend wirkenden Säure, besonders Salzsäure, zu condensiren, indem zwei Molecüle Benzaldehyd mit zwei Molecülen Phenol unter Verlust von einem Molecül Wasser zusammentreten. Unter der Einwirkung von Chlorzink liefern Benzaldehyd und Methylalkohol, nach Engler und Leist, geringe Mengen Acetophenon unter Wasserabspaltung. Anilin, Benzaldehyd und Chlorzink geben, nach O. Fischer, unter Wasserabspaltung das Diamido-tri-phenylmethan; Dimethylanilin, Benzaldehyd und Chlorzink erzeugen Tetramethyldiamido-triphenylmethan, welches bei der Oxydation mit Braunstein und anderen Oxydationsmitteln in einen prachtvollen grünen Farbstoff, das Bittermandelölgrün, übergeht, eine Verbindung, die mit dem von Doebner durch Einwirkung von Dimethylanilin auf Benzotrichlorid bei Gegenwart von Chlorzink direct dargestellten Malachitgrün identisch ist. Mit Aceton scheint der Benzaldehyd nach Versuchen von Baeyer ein Condensationsproduct zu bilden, welches wohl ein Keton der Zimmtsäure ist: $C_6H_5.C_2H_2.CO.CH_3$.

Aus blausäurehaltigem Bittermandelöl ist endlich eine Anzahl von Substanzen dargestellt worden, bei deren Bildung gleichzeitig Aufnahme von Cyanwasserstoff und Vereinigung mehrerer Benzaldehydmolecüle stattfindet. Die wichtigsten der hierher gehörigen Körper sind später gelegentlich der Mandelsäure besprochen.

1997. Polymere Modificationen des Benzaldehydes, in welchen ähnlich wie im Paraldehyd und Metaldehyd eine Zusammenhäufung mehrerer Molecüle durch Sauerstoffbindung angenommen werden könnte, sind bis jetzt

nicht bekannt. Von dem mit dem Benzaldehyd polymeren Benzoïn, in welchem, wie schon erwähnt, der Kohlenstoff der Seitenkette die Verknüpfung mehrerer Benzolreste hervorbringt, wird später die Rede sein.

1998. I. Verbindungen des Benzaldehyds. Chlorcalcium verbindet sich mit Benzaldehyd zu leicht zersetzbaren Krystallen, in welchen Ekman[1]) auf 1 Mol. C_7H_6O 1,75 bis 1,65 Mol. $CaCl_2$ fand. Zinnchlorid erzeugt mit Benzaldehyd eine schön krystallisirende, aber leicht zersetzbare Verbindung (Lewy[2]).

Saure schwefligsaure Alkalien vereinigen sich unter Wärmeentwicklung mit Benzaldehyd zu krystallisirbaren Verbindungen, die leicht durch Schütteln von Benzaldehyd mit concentrirten wässrigen Lösungen von saurem schwefligsaurem Natron oder Kali dargestellt werden können. Beide Verbindungen sind in Wasser leicht löslich, aber sie lösen sich nicht in den Lösungen der schwefligsauren Alkalien; von kaltem Alkohol werden sie wenig, von siedendem leicht gelöst. Die Kaliverbindung bildet verlängerte vierseitige Blättchen, die Natronverbindung: $C_7H_6O.SO_3NaH + \frac{1}{2}H_2O$, kleine Prismen. Beim Erhitzen für sich, beim Kochen mit Wasser und leichter noch bei Einwirkung von Säuren, von Alkalien oder kohlensauren Alkalien werden diese Verbindungen unter Rückbildung von Benzaldehyd zerlegt (vgl. §. 1996) Bertagnini[3]).

Auch mit schwefligsaurem Anilin bildet der Benzaldehyd nach Schiff[4]) eine krystallisirbare Verbindung: $(C_7H_6O)_2(C_6H_7N)_2SO_2$.

Diese Doppelverbindungen, die der Benzaldehyd mit sauren schwefligsauren Alkalien eingeht, können aufgefasst werden als ähnlich wie die Aether des unbekannten Benzylenalkohols constituirt, als Salze einer Sulfosäure des Benzylalkohols, bei der die Sulfogruppe eines der beiden nicht mit Sauerstoff verbundenen Wasserstoffatome der $CH_2.OH$-Gruppe ersetzt:

$$C_7H_6O.SO_3NaH = C_6H_5.CH \begin{cases} SO_3Na \\ OH \end{cases}.$$

Natriumverbindung des Benzaldehyds. Dass der Benzaldehyd Kalium und Natrium auflöst, ist schon seit lange beobachtet; man glaubte, es entstehe durch Vertretung von Wasserstoff eine salzartige Verbindung. Dabei war es aufgefallen, dass kein Wasserstoff entwickelt wird, eine Angabe, welche Church[5]) bestätigt fand, als er auf mit Steinöl verdünnten Benzaldehyd Natrium einwirken liess. Church meint desshalb, es entstehe neben der Natriumverbindung des Benzaldehyds auch die Natriumverbindung des Benzylalkohols.

$$2\ C_6H_5.CHO + Na_2 = C_6H_5.CH_2.ONa + C_7H_5NaO.$$

---

1) Ann. Ch. (1859) 112, 175.
2) J. pr. Ch. (1846) 37, 480.
3) Ann. Ch. (1853) 85, 183.
4) Ibid. (1866) 140, 130.
5) Ibid. (1863) 128. 295.

Er findet eine Stütze für diese Ansicht in der Menge des aufgenommenen Natriums, und darin, dass das Product mit Chlorwasserstoff Benzylchlorid erzeugt.

Olewinsky will durch Einwirkung von Benzoylchlorid (§. 2036) auf die Natriumverbindung des Benzaldehyds einen Körper von der Zusammensetzung des Radicals Benzoyl (§. 2042) erhalten haben.

1999. II. Benzylenverbindungen. Der Benzaldehyd verhält sich, wie oben schon erwähnt (§. 1996), bei manchen Reactionen wie das Anhydrid des in freiem Zustand nicht darstellbaren Benzylenalkohols. Er liefert bei Einwirkung von Phosphorchlorid das Benzylenchlorid und erzeugt mit Essigsäureanhydrid eine Verbindung, die als Diacetat des Benzylenalkohols angesehen werden kann. Dasselbe Diacetat und auch andere Aetherarten dieses zweiwerthigen Benzylenalkohols können durch Doppelzersetzung aus Benzylenchlorid dargestellt werden. Die Zusammensetzung und die Beziehungen der wichtigsten Benzylenverbindungen ergeben sich aus folgenden Formeln:

Benzylenchlorid . . $C_6H_5.CHCl_2 = \overset{''}{C_7}H_6.Cl_2$

Benzylenoxyd . . . $C_6H_5.CHO = \overset{''}{C_7}H_6.O$
(Benzaldehyd)

Benzylenalkokol . . $C_6H_6.CH(OH)_2 = \left.\begin{matrix}\overset{''}{C_7}H_6\\H_2\end{matrix}\right\} O_2$
(unbekannt)

Benzylenäthylat . . $C_6H_5.CH(O.C_2H_5)_2 = \left.\begin{matrix}\overset{''}{C_7}H_6\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} O_2$

Benzylenacetat . . . $C_6H_5.CH(O.C_2H_3O)_2 = \left.\begin{matrix}\overset{''}{C_7}H_6\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\} O_2$.

Benzylenchlorid (Chlorobenzol, Benzalchlorid): $C_6H_5.CHCl_2$. Diese mit dem Dichlortoluol: $C_6H_3Cl_2.CH_3$, und dem Monochlorbenzylchlorid: $C_6H_4Cl.CH_2Cl$, isomere Verbindung wurde schon §. 1633 besprochen. Sie entsteht bei Destillation von Benzaldehyd mit Phosphorsuperchlorid, bei Behandlung von Benzaldehyd mit Kohlenoxychlorid (Kempf[1]), sowie mit Succinylchlorid (Rembold[2]) und ferner bei der Einwirkung von Chlor auf siedendes Benzylchlorid oder siedendes Toluol[3]). Das Benzylenchlorid siedet bei 206—207°. Es zeigt leicht doppelte Zersetzung; mit Wasser oder wässrigen Alkalien bildet es bei 120—130° Benzaldehyd. Ebenso wirkt alkoholisches Kali, sowie eine alkoholische Lösung von Ammoniak (Cahours[4]). Vermischt man eine alkoholische Lösung von Ammoniak mit Benzylenchlorid und setzt etwas

[1]) Zeitschr. f. Ch. (1871) N. F. **7**, 79.
[2]) Ann. Ch. (1866) **138**, 189.
[3]) Neuhoff, Ann. Ch. (1868) **146**, 322.
[4]) Compt. rend. (1863) **56**, 225.

Zinkstaub zu, so entsteht gleichfalls vorzugsweise Benzaldehyd neben etwas Hydrobenzamid (Böttinger[1]), während wässriges Ammoniak das Benzylenchlorid in Hydrobenzamid (§. 2003) überführt (Engelhardt[2]). Nach Hübner und Bente soll bei anhaltendem Kochen von Benzylenchlorid mit alkoholischem Ammoniak der Aethyläther des Benzylenchlorhydrins (§. 2001) entstehen. Bei Einwirkung auf Salze oder auf die Metallderivate der Alkohole liefert es Aetherarten des Benzylenalkohols. Von Chlor oder von rauchender Salpetersäure wird es in Substitutionsproducte umgewandelt (§. 2012).

Benzylenchlorid und Zinkmethyl erzeugen einen mit dem Cuminsäure-Cumol identischen Kohlenwasserstoff, das Isopropylbenzol: $C_6H_5.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}$ (Liebmann[3]). Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzylenchlorid haben Lippmann und Louguinine[4]) einen bei etwa 178° siedenden Kohlenwasserstoff von der Formel: $C_{11}H_{16}$, dargestellt, den sie Toluen-diäthyl nennen; er ist isomer mit Amylbenzol (§. 1618), enthält aber diejenige Modification des Amyls, welche als Diäthyl-methyl bezeichnet werden kann: $C_6H_5.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_2H_5}$ (Diäthyltoluol). Erhitzt man Benzylenchlorid mit Quecksilberdiphenyl, so entsteht Triphenylmethan (Franchimont und Kekulé). Werden Benzylenchlorid und Benzol mit Zinkstaub erwärmt, so entstehen gleichfalls kleine Mengen von Triphenylmethan (Böttinger). Durch die condensirende Wirkung von Zinkstaub wird aus Benzylenchlorid und Anilin eine Base: $C_{19}H_{18}N_2$, wahrscheinlich ein Triphenylmethanderivat erhalten und unter denselben Bedingungen entstehen aus Benzylenchlorid mit Dimethylanilin, p-Toluidin oder o-Toluidin ähnliche, noch nicht näher untersuchte Basen (Böttinger). Dimethylanilin wird wohl dieselbe Base, das Tetramethyldiamidotriphenylmethan liefern, die aus Benzaldehyd, Dimethylanilin und Chlorzink als Leukobase des Malachit- oder Bittermandelölgrüns resultirt (Otto Fischer, Döbner).

Bei Einwirkung von Natrium (Limpricht) oder beim Behandeln in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub (Lippmann und Hawliczek) liefert das Benzylenchlorid Stilben: $C_{14}H_{12}$.

Benzylenbromid (Bromobenzol): $C_6H_5.CHBr_2$, wurde von Michaelson und Lippmann[5]) durch Behandeln von Benzaldehyd mit Phosphorbromid dargestellt. Es siedet bei 20 mm Druck zwischen 130—140° und kann bei gewöhnlichem Druck nicht destillirt werden. Bei Einwirkung von Natrium soll es unter Entwicklung von Bromwasserstoff, neben Toluol, Dibenzyl: $C_{14}H_{14}$, liefern.

---

[1]) Berl. Ber. (1878) 11, 841.
[2]) J. pr. Ch. (1858) 75, 373.
[3]) Berl. Ber. (1880) 3, 45.
[4]) Ann. Ch. (1868) 145, 106.
[5]) Ann. Ch. (1865) Suppl. 4, 113.

Benzylenoxyjodid (Benzaldehyd-oxyjodid): $C_{21}H_{18}J_4O$. Die normalen Chlorhydrine des Benzylenalkohols konnten bis jetzt nicht dargestellt werden; der Benzaldehyd verbindet sich nach Geuther und Cartmell[1]) nicht mit Salzsäure; er erzeugt dagegen mit Jodwasserstoffsäure eine bei 28° schmelzende, in rhombischen Tafeln erstarrende, mit Wasserdampf destillirbare Verbindung von der Formel: $C_{21}H_{18}J_4O$, deren Constitution noch nicht ermittelt ist.

2000. Benzothialdehyde. Körper von der Zusammensetzung: $nC_6H_5.CHS$, sind nicht weniger als vier bekannt. Nach Bildung und Verhalten stehen zwei dieser Substanzen wahrscheinlich im Verhältniss polymerer Modificationen zu einander. Einer dritten Verbindung kommt ihrer Darstellungsmethode aus Benzylenchlorid nach am ersten von den vieren die einfache Formel: $C_6H_5.CHS$, zu, aber dieser Körper hat sich noch durch keine Reaction mit den drei anderen in Beziehung setzen lassen. Vielleicht stehen einzelne dieser Verbindungen in näherer Beziehung zu dem Benzoïn.

α-Benzothialdehyd[2]), nC_7H_6S. Er entsteht, wie Klinger fand, beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl. Am zweckmässigsten wendet man reinen Benzaldehyd an, von dem 50 grm in 300—400 ccm absolutem Alkohol gelöst werden. Die grösste Menge des Thialdehyds scheidet sich flockig aus und erst gegen das Ende der Operation beginnt die Bildung von Oeltröpfchen. Durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol, Waschen mit Natriumcarbonat, Lösen in Benzol oder in Chloroform und Fällen mit Alkohol oder Aether wird der α-Benzothialdehyd rein erhalten. Er erweicht bei 83—85° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Der amorphe α-Benzothialdehyd bildet sich auch bei der Reduction von Benzothiamid (§. 2074) mit Natriumamalgam (Bernthsen). Beim Behandeln mit Kalilauge liefert er Benzylsulfhydrat (Böttinger). Der α-Benzothialdehyd hat, wie Klinger entdeckte, die Eigenschaft, sich ausnehmend leicht zu polymerisiren und in die β-Modification überzugehen.

β-Benzothialdehyd[2]), nC_7H_6S. Beim Zusammentreffen mit Säurechloriden, wie Acetylchlorid, oder auch mit Jodäthyl geht die amorphe α-Modification in die krystallinische β-Modification über. Am zweckmässigsten bringt man diese Ueberführung dadurch hervor, dass man zu einer warmen, concentrirten Benzollösung des rohen ein oder zwei Mal mit kaltem Alkohol gewaschenen α-Aldehyds (z. B. 36 grm) kleine Mengen (0,5—1 grm) Jod in Benzol gelöst zusetzt. Nach 5—10 Minuten scheiden sich Krystallnadeln von der Formel: $C_7H_6S + C_6H_6$, aus, die sich rasch vermehren. Beim Erwärmen auf 120—130° trüben sich die Krystalle unter Verlust des Krystallbenzols. Der β-Benzothialdehyd bildet glänzende weisse Nadeln, schmilzt bei

---

[1]) Ann. Ch. (1859) **112**, 20.

[2]) Klinger, Berl. Ber. (1876) **9**, 1893; (1877) **10**, 1877. Bernthsen, Berl. Ber. (1877) **10**, 36. Ann. Ch. (1878) **192**, 49. Böttinger, Berl. Ber. (1879) **12**, 1056.

224° unter Zersetzung und löst sich leicht in heissem Eisessig, schwieriger in Alkohol, Benzol oder Chloroform. Die Rückverwandlung des β-Aldehydes in den α-Aldehyd ist noch nicht gelungen.

Sowohl der α- als der β-Benzothialdehyd (letzterer fast quantitativ) gehen, wenn man sie mit Kupferpulver innig gemischt destillirt, in Stilben über.

γ-Benzothialdehyd[1]), Benzylensulfid $C_6H_5.CHS$. Diese gleichfalls dem Benzaldehyd entsprechende Schwefelverbindung wurde bereits 1848 von Cahours durch Erhitzen von Benzylenchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat dargestellt und später von Fleischer und neuerdings von Böttinger wiederholt studirt. Sie bildet weisse perlmutterglänzende Blättchen, die sich leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol lösen und nach Cahours bei 64°, nach Fleischer bei 68—70°, nach Böttinger bei 70—71° schmelzen. Von Salpetersäure wird das Benzylensulfid leicht oxydirt; es entsteht nach Fleischer eine geschwefelte Benzoësäure: $C_6H_5.CSOH$. Kochende concentrirte Kalilösung wandelt das Benzylensulfid in Benzylmercaptan um (Böttinger). Bei der trocknen Destillation entstehen wie aus Benzylsulfid und Disulfid Stilben, Thionessal und Tolallylsulfür. Als Nebenproduct bei der Darstellung des Benzylensulfids erhielt Fleischer ein rothes Oel, das er für Benzylendisulfid: $C_6H_5.CHS_2$, ansieht.

Schwefelbenzen[2]): nC_7H_6S. Diese dem Benzylensulfid isomere Verbindung scheidet sich als weisses Pulver ab, wenn eine kalte, oder zweckmässiger eine warme Lösung von Benzaldehyd in Alkohol mit Ammoniumsulfid oder Ammoniumsulfhydrat versetzt wird; sie entsteht auch bei Einwirkung von überschüssigem Schwefelwasserstoff auf eine alkoholische Lösung von Hydrobenzamid. Das Schwefelbenzen ist ein weisses, körnig-krystallinisches Pulver. Es erweicht bei 90—95° und erstarrt nach vorsichtigem Schmelzen zu einer durchsichtigen, nicht krystallinischen Masse. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether. Beim Erhitzen liefert es wesentlich Stilben und Thionessal. Bei gelindem Erwärmen mit Salpetersäure erzeugt es Schwefelsäure, Benzaldehyd und Benzoësäure.

Azobenzoylschwefelwasserstoff nennt Laurent[3]) einen Körper, den er bei langem Stehen von rohem Bittermandelöl mit Ammoniak und Schwefelammonium erhalten hatte. Die Analyse entsprach annähernd der Formel: $C_{42}H_{36}N_4S_3$.

Benz-selenaldehyde. Bei der grossen Analogie, welche die organischen Selen- mit den organischen Schwefelverbindungen zeigen, ist es sehr

[1]) Cahours, Ann. Ch. (1849) **70**, 40. J. pr. Ch. (1848) **45**, 130. Ann. chim. phys. (1848) [3] **23**, 329. Buff, Ann. Ch. (1856) **100**, 239. Engelhardt, J. pr. Ch. (1857) **72**, 230. Jahresb. 1857, 471. Fleischer, Ann. Ch. (1866) **140**, 234. Böttinger, Berl. Ber. (1879) **12**, 1053.

[2]) Laurent, Ann. Ch. (1841) **38**, 320. Rochleder, ibid. (1841) **37**, 348. Cahours, Compt. rend. (1847) **25**, 457.

[3]) Laurent, Ann. Ch. (1841) **38**, 327.

wahrscheinlich, dass eine ganze Reihe von Körpern existirt, die die Zusammensetzung des Benzselenaldehyds besitzen und auf analoge Weise wie die Benzothialdehyde entstehen. Von Benzselenaldehyden ist indessen erst einer bekannt geworden, der seiner Bildungsweise und seinen Eigenschaften nach offenbar dem γ-Benzothialdehyd, dem Benzylensulfid, am nächsten steht.

Benzselenaldehyd, $C_6H_5.CHSe$, wird nach Granville Cole [1]) erhalten, wenn man Selenkalium und Benzylenchlorid mit einander mischt, was eine beträchtliche Wärmeentwicklung und die Abscheidung von Chlorkalium zur Folge hat. Die Reaction wird durch längeres Erhitzen zu Ende geführt und aus der vom Chlorkalium abgegossenen Lösung scheidet sich Benzselenaldehyd ab, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben, bei 70° schmelzenden Krystallnadeln gewonnen werden kann. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich sowohl in kaltem, als in heissem Wasser.

2001. Aetherarten des Benzylenalkohols mit Alkoholradicalen hat Wicke [2]) durch Erhitzen von Benzylenchlorid mit einer Lösung von Natrium in dem betreffenden Alkohol dargestellt.

Der Dimethyl-benzylenäther (Methyl-benzoläther): $C_6H_5.CH(O.CH_3)_2$, siedet bei 205°; der Diäthyl-benzylenäther (Aethylbenzoläther): $C_6H_5.CH(O.C_2H_5)_2$, bei 217°; der entsprechende Amyläther bei etwa 280°.

Ein Glycerinderivat des Benzaldehyds, das sogenannte Benzoyl-glyceral: $C_3H_5\begin{cases} O \\ O \\ OH \end{cases}$ $>$ $CH.C_6H_5$, soll, nach Harnitz-Harnitzky und Menschutkin [3]), beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Glycerin auf 200° gebildet werden.

Benzylenchlorhydrinäthylat (Benzyläthoxychlorid): $C_6H_5.CH\begin{cases} Cl \\ O.C_2H_5 \end{cases}$, entsteht reichlich, neben einer geringen Menge bei 230° schmelzender Substanz, bei anhaltendem Kochen von Benzylenchlorid mit alkoholischem Ammoniak. Es siedet bei 210—212° und geht beim Eintragen in sehr starke Salpetersäure in den Aethyläther der Metanitrobenzoësäure über (Hübner und Bente [4]).

Säureäther des Benzylenalkohols sind sowohl aus Benzylenchlorid als aus Benzaldehyd dargestellt worden.

Essigsäure-benzylenäther: $C_6H_5.CH(O.C_2H_3O)_2$, kann aus Benzylenchlorid [5]) durch längeres Erhitzen mit essigsaurem Silber auf 130—150°, aus Benzaldehyd [6]) durch Erhitzen mit viel Essigsäureanhydrid auf 150° erhalten

[1]) Berl. Ber. (1875) **8**, 1165.
[2]) Ann. Ch. (1857) **102**, 356.
[3]) Jahresb. 1865, 507.
[4]) Berl. Ber. (1873) **6**, 805.
[5]) Wicke, Ann. Ch. (1857) **102**, 356. Limpricht, ibid. (1866) **139**, 320. Engelhardt, Jahresb. 1857, 472. Neuhof, Ann. Ch. (1868) **146**, 324.
[6]) Geuther, Ann. Ch. (1858) **106**, 249. Hübner, Z. f. Ch. (1867) N. F. **3**, 277.

werden. Er ist fest und krystallisirbar, bleibt indessen oft sehr lange flüssig. Er schmilzt bei 43—44° und siedet, zum grössten Theil unzersetzt, bei 220° (Neuhof). Benzylenäther der Baldriansäure, Benzoësäure und auch der Schwefelsäure wurden in entsprechender Weise von Wicke dargestellt, aber nicht näher untersucht. Den Benzoësäure-Benzylenäther beschreibt Engelhardt als eine ölartige, allmählich erstarrende Verbindung.

Als Säureäther des Benzaldehyds kann vielleicht auch die folgende Verbindung aufgefasst werden:

Benzylenschwefelsäure. Beim Vermischen von Benzylenchlorid mit Schwefelsäurehydrat (1 Mol. Benzylenchlorid auf 2 Mol. SO_4H_2) entsteht, nach Oppenheim [1]), unter Salzsäureentwicklung eine eigenthümliche Schwefelsäureverbindung, die mit Wasser sofort in Schwefelsäurehydrat und Benzaldehyd zerfällt. Diese Verbindung darf daher vielleicht als ein saurer Schwefelsäureäther des Benzylenalkohols angesehen werden: $C_6H_5.CH(SO_4H)_2$.

Ammoniakderivate des Benzaldehyds. Während die Aldehyde aus der Klasse der Fettkörper sich meist mit 1 Mol. NH_3 verbinden, um so Substanzen zu erzeugen, die wohl als Derivate des entsprechenden zweiwerthigen Alkohols angesehen werden müssen, z. B. Aldehydammoniak: $CH_3.CH{<}^{OH}_{NH_2}$, kennt man für den Benzaldehyd bis jetzt keine derartige Verbindung. Der Benzaldehyd eliminirt vielmehr, sowohl bei Einwirkung von Ammoniak als von organischen Derivaten des Ammoniaks, gewöhnlich allen seinen Sauerstoff in Form von Wasser. In den aus ihm entstehenden Ammoniakderivaten kann daher immer der vom Benzaldehyd herrührende Rest: C_7H_6 (oder $C_6H_5.CH$), als zweiwerthiges Radical angenommen werden. 2002.

Aus allen Versuchen, die bis jetzt über die Einwirkung des Benzaldehyds auf Ammoniak und auf organische Ammoniakbasen angestellt worden sind, ergiebt sich als allgemeine Regel Folgendes: Es wirken so viele Benzaldehydmolecüle ein, dass aller vom Ammoniak noch vorhandene typische Wasserstoff in Form von Wasser austreten kann.

Für das Ammoniak selbst erfolgt also die Einwirkung nach folgender Gleichung:

$$3C_6H_5.CHO + \begin{matrix}H_3N\\H_3N\end{matrix} = (C_6H_5.CH)_3.N_2 + 3H_2O$$

Benzaldehyd — 2 Ammoniak — Hydrobenzamid.

Für die vom Ammoniak sich herleitenden Basen hat man beispielsweise:

$$C_6H_5.CHO + H_2N(C_5H_{11}) = C_6H_5.CH.N(C_5H_{11}) + H_2O$$

Benzaldehyd — Amylamin — Benzylen-amylamin

$$C_6H_5.CHO + H_2N(C_6H_5) = C_6H_5.CH.N(C_6H_5) + H_2O$$

Benzaldehyd — Anilin — Benzylen-phenylamin

[1]) Berl. Ber. (1869) 2, 213.

$$2C_6H_5.CHO + \frac{H_2N}{H_2N}{>}C_6H_4 = \frac{C_6H_5.CH=N}{C_6H_5.CH=N}{>}C_6H_4 + 2H_2O$$

Benzaldehyd — Phenylendiamin — Dibenzylen-phenylendiamin

$$C_6H_5.CHO + \frac{HN(C_6H_5)(C_2H_5)}{HN(C_6H_5)(C_2H_5)} = C_6H_5.CH < \frac{N(C_6H_5)(C_2H_5)}{N(C_6H_5)(C_2H_5)} + H_2O$$

Benzaldehyd — 2 Aethylanilin — Benzylen-di-äthylphenylamin.

Aehnlich wie die primären Amine verhalten sich die primären Hydrazine gegen Benzaldehyd, wenn man diese Körper als Ammoniak auffasst, in dem ein Wasserstoffatom durch das einwerthige Radical $-N\begin{cases}R_1\\R_2\end{cases}$ ersetzt ist; z. B.:

$$C_6H_5.CHO + H_2N.NH.C_6H_5 = C_6H_5.CH.N.NH.C_6H_5 + H_2O$$

Benzaldehyd — Monophenylhydrazin — Benzylen-monophenylhydrazin.

Die Säureamide scheinen, den jetzt vorliegenden Versuchen nach, in etwas anderer Weise auf Benzaldehyd einzuwirken; 1 Mol. Benzaldehyd bindet dabei zwei Ammoniakreste und es bleibt demnach vom Ammoniak herrührender Wasserstoff in der Verbindung. Z. B.:

$$C_6H_5.CHO + \frac{HNH.C_2H_3O}{HNH.C_2H_3O} = C_6H_5.CH\begin{cases}NH.C_2H_3O\\NH.C_2H_3O\end{cases} + H_2O$$

Benzaldehyd — 2 Acetamid — Benzylen-acetamid.

$$C_6H_5.CHO + \begin{matrix}HNH\\HNH\end{matrix}\Big\}C_2O_2 = C_6H_5.CH\begin{cases}NH\\NH\end{cases}C_2O_2 + H_2O$$

Benzaldehyd — Oxamid — Benzylen-oxamid.

Ebenso verhalten sich die Carbaminsäure-äther (Urethane):

$$C_6H_5.CHO + \frac{HNH.COOC_2H_5}{HNH.COOC_2H_5} = C_6H_5.CH\begin{cases}NHCO.O.C_2H_5\\NHCO.O.C_2H_5\end{cases} + H_2O$$

Benzaldehyd — 2 Aethylurethan — Benzylen-dicarbimidsäureäther.

Bei dem Carbamid (Harnstoff) zeigen sich weniger einfache Verhältnisse. Bei Bildung der einfachsten der bis jetzt bekannten Benzylenverbindungen wirkt der Harnstoff nicht wie das in der Constitution ähnliche Oxamid, sondern nur durch den einen der beiden Ammoniakreste:

$$C_6H_5.CHO + \frac{HNH.CO.NH_2}{HNH.CO.NH_2} = C_6H_5.CH\begin{cases}NH.CO.NH_2\\NH.CO.NH_2\end{cases} + H_2O$$

Benzaldehyd — 2 Harnstoff — Benzylen-diureïd.

An diese aus Carbamid und Carbaminsäure-äther (Urethan) entstehenden Substanzen schliessen sich die Verbindungen an, die bei Einwirkung von carbaminsaurem, oxysulfocarbaminsaurem und sulfocarbaminsaurem Ammoniak auf Benzaldehyd gebildet werden. Nach Analogie der oben besprochenen Reactionen kann man mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit annehmen, es werde wie bei den Säureamiden und den Carbaminsäure-äthern ein Wasserstoffatom aus der NH_2-Gruppe der Carbaminsäuren und weiter, wie bei

freiem Ammoniak, drei Wasserstoffatome des im Ammoniaksalz gebundenen Ammoniaks eliminirt. Man kommt so zu folgenden Formeln[1]:

$$2C_6H_5.CHO + \left.\begin{array}{l}HNH\\ H_3N.HO\end{array}\right\}CO = \left.\begin{array}{l}C_6H_5.CH-NH\\ C_6H_5.CH=N.HO\end{array}\right\}CO + 2H_2O$$

$$2C_6H_5.CHO + \left.\begin{array}{l}HNH\\ H_3N.HO\end{array}\right\}CS = \left.\begin{array}{l}C_6H_5.CH-NH\\ C_6H_5.CH=N.HO\end{array}\right\}CS + 2H_2O$$

$$2C_6H_5.CHO + \left.\begin{array}{l}HNH\\ H_3N.HS\end{array}\right\}CS = \left.\begin{array}{l}C_6H_5.CH-NH\\ C_6H_5.CH=N.HS\end{array}\right\}CS + 2H_2O.$$

An das Hydrobenzamid reiht sich das Thiobenzaldin an; es steht zwischen dem Hydrobenzamid und dem §. 2000 beschriebenen Schwefelbenzen:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{3C_7H_6O} + 2NH_3 + H_2S = \underset{\text{Thiobenzaldin.}}{(C_7H_6)_3(NH)_2S} + 3H_2O$$

Ob das Dibenzoylimid als ein Amid des Benzaldehyds oder vielleicht eher als ein Abkömmling des Benzoïns anzusehen ist, kann dermalen nicht entschieden werden. Es entsteht nach der Gleichung:

$$2C_6H_5.CHO + NH_3 = (C_6H_5.CH)_2NHO + H_2O.$$

2003. Hydrobenzamid[2] (Tribenzylendiamin): $C_{21}H_{18}N_2 = (C_6H_5.CH)_3N_2$. Wenn Benzaldehyd mit wässrigem Ammoniak einige Tage ruhig steht, so erstarrt das Oel zu $^9/_{10}$ zu einer krystallinischen Masse. Wird nach dem Mischen bis zum Sieden erwärmt, so findet die Umwandlung in 6—8 Stunden statt. Man wäscht die Krystalle rasch mit Aether und krystallisirt aus siedendem Alkohol um. Mischt man den Benzaldehyd vor dem Zusatz von Ammoniak mit dem gleichen Volum Aether, so scheidet sich das Hydrobenzamid direct in schönen Krystallen aus (Ekmann[3]). Nach Engelhardt[4]) entsteht auch Hydrobenzamid, wenn Benzylenchlorid mit wässrigem Ammoniak mehrere Monate bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt wird. Herzfeld[5]) fand, dass drei Molecüle Benzaldehyd zwei Molecüle trocknes Ammoniak absorbiren und dass das so entstandene Additionsproduct im Exsiccator unter Wasserverlust Hydrobenzamid hinterlässt.

Das Hydrobenzamid bildet rhombische Oktaëder, die bei 110° schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Mit Säuren bildet es selbst in der Kälte Benzaldehyd neben den betreffenden Ammoniaksalzen; die alkoholische Lösung entwickelt beim Kochen Ammoniak und hinter-

---

[1]) Vgl. auch Mulder.

[2]) Laurent, Ann. Ch. (1837) **21**, 130. J. pr. Ch. (1840) **35**, 461. Rochleder, Ann. Ch. (1842) **41**, 89. Fownes, ibid. (1845) **54**, 363. Bertagnini, ibid. (1853) **88**, 127.

[3]) Ann. Ch. (1859) **112**, 175.

[4]) Ibid. (1859) **110**, 77.

[5]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1271, Anm.

lässt Benzaldehyd. Bei Oxydation mit Chromsäure entsteht viel Benzoësäure. Leitet man in die alkoholische Lösung des Hydrobenzamids Schwefelwasserstoff, so entsteht Schwefelbenzen (§. 2000). Versetzt man die alkoholische Lösung mit in Alkohol gelöster schwefliger Säure, so fällt ein weisses Pulver von schwefligsaurem Benzaldehyd-Ammoniak (§. 1998), die Flüssigkeit giebt dann bei der Destillation Diäthylbenzylenäther (§. 2001) (Otto [1]). Durch Einwirkung von Cyanwasserstoff und Salzsäure wird Hydrocyanbenzid erzeugt (§. 2009).

Wird Hydrobenzamid für sich auf 120—130° erhitzt (Laurent) oder mit Kalilauge gekocht (Fownes), so verwandelt es sich in das isomere Amarin. Unterwirft man Hydrobenzamid der trocknen Destillation, so findet bei einer Temperatur über 360° eine plötzliche, stürmische Reaction statt, es entweichen reichlich Gase, unter welchen Ammoniak und Wasserstoff nachgewiesen wurden, und es destillirt eine Flüssigkeit über, in der sich Lophin und ausserdem Toluol, Stilben und Benzonitril befinden (Radziszewski [2]). Amarin und besonders Lophin haben die interessante Eigenschaft, dass sie mit alkoholischer Kalilösung übergossen eine eigenthümliche Phosphorescenzerscheinung zeigen, verursacht durch einen sehr allmählich vor sich gehenden Oxydationsprocess. Hydrobenzamid selbst leuchtet in einer alkoholischen Kalilösung nur sehr schwach und vorübergehend (Radziszewski). Die beiden Umwandlungsproducte des Hydrobenzamids, das Lophin und das Amarin, sind, weil in ihnen wahrscheinlich der Kohlenstoff der Seitenkette die Zusammenhäufung mehrerer Benzolreste vermittelt, später abgehandelt.

Erhitzt man Hydrobenzamid mit Aethyljodid auf 80—100°, so entsteht durch directe Vereinigung ein unkrystallisirbares Diammoniumjodid: $(C_7H_6)_3(C_2H_5)_2N_2J_2$, aus dessen alkoholischer Lösung durch Silberoxyd die Base: $(C_7H_6)_3(C_2H_5)_2N_2O$, in Freiheit gesetzt wird, auf welche Aethyljodid nicht weiter einwirkt (Borodine [3]).

Das Hydrobenzamid verbindet sich direct mit Salzsäuregas. Das so entstehende Chlorhydrat zerfällt mit Wasser in Salmiak und Benzaldehyd:

$$(C_6H_5.CH)_3N_2.2HCl + 3H_2O = 2NH_4Cl + 3C_6H_5.CHO.$$

Mit Alkohol erzeugt es Salmiak und Diäthylbenzylenäther:

$$(C_6H_5.CH)_3N_2.2HCl + 6(C_2H_5)HO = 2NH_4Cl + 3C_6H_5.CH(OC_2H_5)_2.$$

Beim Erhitzen auf 160—230° liefert das Chlorhydrat neben Benzonitril und Benzylchlorid auch Lophin und, wie es scheint, Amarin (Ekmann [4]), Lieke [5]), Kühn).

Wird Hydrobenzamid mit trockenem Chlor behandelt, so entsteht eine gelbe, zähe Flüssigkeit, welche Müller für eine directe Verbindung mit Chlor ansieht.

---

[1]) Ann. Ch. (1859) **112**, 305.
[2]) Berl. Ber. (1877) **10**, 70, 321.
[3]) Ann. Ch. (1859) **110**, 78.
[4]) Ibid. (1859) **112**, 151.
[5]) Ibid. (1859) **112**, 303.

Sie erzeugt bei Einwirkung von Wasser, neben Salmiak, Benzaldehyd und Benzonitril:

$$(C_6H_5.CH)_3N_2.Cl_2 + 2H_2O = 2C_6H_5CHO + C_6H_5.CN + NH_4Cl + HCl$$

Hydrobenzamid-chlorid — Benzaldehyd — Benzonitril.

Von trockenem Aether wird sie in Salmiak, Benzonitril und ein bei 183° siedendes Oel zerlegt, welches die Zusammensetzung des gechlorten Hydrobenzamids besitzt, aber bei Einwirkung von Wasser leicht Benzaldehyd und Benzonitril erzeugt. Erhitzt man das Hydrobenzamid-chlorid auf 180—200°, so entweicht Salzsäure, es destillirt gechlortes Hydrobenzamid und es bleibt ein erstarrender Rückstand. Aus diesem zieht Wasser eine krystallisirbare Verbindung aus, die Müller für Tetrabenzylendiammoniumchlorid: $(C_7H_6)_4N_2.Cl_2$, ansieht; der Rückstand giebt an Aether eine krystallisirbare Verbindung von der Zusammensetzung: $C_{28}H_{21}N_3$, ab; dem jetzt noch Ungelösten entzieht Alkohol eine krystallisirbare Substanz, die für das Chlorhydrat einer Base von der Formel: $C_{23}H_{23}N_3$, angesehen wird. Das eben erwähnte gechlorte Hydrobenzamid: $C_{21}H_{17}ClN_2$, ist ein destillirbares Oel, welches an Wasser nur sehr langsam Salzsäure abgiebt und mit Salpetersäure ein Nitrosubstitutionsproduct erzeugt (Müller [1]).

Dibenzoylimid: $C_{14}H_{13}NO$. Diese Verbindung ist von Robson [2]) aus blausäurehaltigem Bittermandelöl dargestellt worden, aber es ist kaum zweifelhaft, dass bei ihrer Bildung die Cyanwasserstoffsäure keine Rolle spielt. Sie entsteht, neben Benzoylazotid (Hydrocyanbenzid, §. 2009), bei Einwirkung von Ammoniakgas auf eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl:

$$2C_7H_6O + NH_3 = H_2O + C_{14}H_{13}NO.$$

Sie bildet ein gelbes Krystallpulver, welches in Aether unlöslich, in Alkohol schwer, in Holzgeist leichter löslich ist. Sie löst sich in Schwefelsäure mit rother Farbe und liefert bei anhaltendem Kochen mit alkoholischem Kali Benzaldehyd und Ammoniak.

Thiobenzaldin [3]): $C_{21}H_{19}NS_2 = (C_7H_6)_3(NH)S_2$; diese dem Thialdin (§. 843) entsprechende Verbindung entsteht bei Einwirkung von Schwefelammonium auf Benzaldehyd. Sie wird in geringer Menge bei der Bereitung des Schwefelbenzens (§. 2000) gebildet und krystallisirt dann beim Verdunsten des alkoholischen Filtrats. Zur Darstellung mischt man Benzaldehyd mit dem vierfachen Volum Aether, setzt ein dem angewandten Benzaldehyd gleiches Volum Schwefelammonium zu und reinigt die nach 3 bis 4 Wochen entstandene Krystallkruste durch Umkrystallisiren aus siedendem Aether.

Das Thiobenzaldin bildet perlglänzende Blättchen oder, bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen Lösung, monokline Prismen. Es schmilzt bei 125°. Beim Erhitzen giebt es im wesentlichen dieselben Producte wie das Schwefelbenzen.

2004. Benzylenderivate organischer vom Ammoniak sich herleitender Basen. Ein derartiger Abkömmling des Anilins war zuerst von Ger-

[1]) Ann. Ch. (1859) **111**, 144.
[2]) Ibid. (1852) **81**, 122.
[3]) Laurent, Ann. Ch. (1841) **38**, 323; ferner Jahresb. 1852, 625.

hardt und Laurent[1]) untersucht worden, sie bezeichneten den Körper als Benzoylanilid, nahmen an, er entstehe aus Benzaldehyd und Anilin unter Wasserabspaltung und gaben ihm die Formel: $C_{13}H_{11}N$. Schiff[2]), der die Verbindung später abermals darstellte, schlug die verdoppelte Formel vor. Neuerdings hat Cech[3]) das cyanwasserstoffsaure Salz dieser Base gewonnen, nach dessen Zusammensetzung keine zwingenden Gründe zur Verdoppelung der Formel vorzuliegen scheinen. Die einfache Formel statt der verdoppelten wird daher auch einigen analogen von Schiff dargestellten Körpern beizulegen sein.

Benzylen-amylamin, $C_6H_5.CH = N.C_5H_{11}$. Amylamin wirkt auf Benzaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur schon ein, das entstehende Benzylen-amylamin ist ein Oel von kaum basischen Eigenschaften.

Benzylen-phenyl-amin (Benzylenanilin): $C_6H_5.CH = N.C_6H_5$, ist zuerst von Gerhardt und Laurent durch directes Zusammenbringen von Anilin mit Benzaldehyd dargestellt und als Benzoylanilid beschrieben worden. Nach Schiff verwandelt sich die Verbindung beim Aufbewahren in eine isomere Base und entsteht auch, wenn Sulfocarbanilid auf Benzaldehyd einwirkt, nach folgender Gleichung[4]):

$$3CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + 6C_6H_5.CHO = 6C_6H_5CH = N-C_6H_5 + 2H_2O + 2CO_2 + H_2S + CS_2;$$

ferner neben Succinanil, wenn Succinanilid (§. 1678) auf Benzaldehyd reagirt. Eine Verbindung mit Aethyljodid, wie sie Borodine beschreibt, konnte Schiff nicht erhalten. Neuerdings wurde das Benzylenanilin aus seiner gleich etwas eingehender zu besprechenden Verbindung mit Cyanwasserstoffsäure von Cech durch Erhitzen dieser Verbindung mit Wasser auf 120°, oder durch Erwärmen mit wässriger Salzsäure abgeschieden und genauer untersucht. Das Benzylenanilin ist in Schwefelkohlenstoff, Aether und Alkohol löslich, aus alkoholischen Lösungen fällt es mit Wasser in Form krystallinischer Krusten aus. Es liefert aus Schwefelkohlenstoff eine gelbe, in Nadeln strahlig krystallisirende Substanz, aus Aether krystallisirt es in Warzen und setzt sich, mit Wasserdämpfen destillirt, in der Vorlage in Form krystallinischer Krusten und Drusen ab; es ist in heissem Wasser unlöslich, in Salzsäure löst es sich mit gelber Farbe auf. Sein Schmelzpunkt liegt bei 42°.

Das Additionsproduct des Benzylen-phenylamins mit Cyanwasserstoffsäure: $C_6H_5.CH = N.C_6H_5 + CNH$, bildet sich, wenn man zu einer Mischung von alkoholischem Benzaldehyd und Anilin, oder salzsaurem Anilin unter Umrühren eine Lösung von Kaliumcyanid hinzufügt; das Flüssigkeitsgemisch trübt sich, es entweicht Cyanwasserstoffsäure in Strömen und aus der Flüssigkeit scheidet sich alsbald ein schweres, braunes Oel ab, welches mit Salzsäure zu krystallinischen Krusten erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff erhält man die Substanz in weissen, atlasglänzenden, bei 82° schmelzenden Nadeln, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind und sich aus

---

[1]) Jahresb. 1850, 488.

[2]) Ann. Ch. (1865) Suppl. **3**, 352; (1866) **140**, 92.

[3]) Berl. Ber. (1878) **11**, 246.

[4]) Ann. Ch. (1868) **148**, 336.

heissem Wasser in Nadeln ausscheiden. Behandelt man das Benzylen-anilin mit Cyanwasserstoff oder mit Kaliumcyanid, so entsteht beide Male, im letzteren Fall, auf Zusatz von Salzsäure, die neue Doppelverbindung.

Benzylen-tolylamin: $C_6H_5.CH = N.C_6H_4.CH_3$. Toluidin vereinigt sich wie das Anilin direct unter Wasserabspaltung mit Benzaldehyd. Die neue Verbindung, das Benzylentoluidin, geht bei längerem Erhitzen auf 160° gleichfalls in eine isomere Base über.

Benzylen-di-äthylphenylamin: $C_6H_5.CH.(NC_6H_5.C_2H_5)_2$. Aethylanilin wirkt insofern anders, als auf 2 Mol. dieser Base nur 1 Mol. Benzaldehyd in Wirkung tritt. Das gebildete Benzylen-di-äthylanilid wird meist in Form eines Harzes erhalten.

Die eben abgehandelten Verbindungen waren alle durch Einwirkung eines primären Monamins auf Benzaldehyd entstanden. Bereits Schiff[1]) hatte ein aromatisches primäres Diamin mit Benzaldehyd reagiren lassen und einen entsprechenden Körper erhalten, wie sie die Monamine liefern. Seit jener Zeit sind die isomeren Diamine, die sich vom Benzol und Toluol ableiten, besser bekannt geworden und Ladenburg[2]) stellte sich die Aufgabe, vergleichend die Einwirkung von Aldehyden (was an dieser Stelle speciell interessirt, von Benzaldehyd) auf diejenigen primären Diamine zu untersuchen, bei denen sich die beiden Amidogruppen entweder in Ortho- oder in Meta- oder in Para-Stellung zu einander befinden. Dabei ergab sich, dass sich die Ortho-Diamine vor den beiden anderen Arten so charakteristisch auszeichnen, dass die Einwirkung eines primären Diamins auf Benzaldehyd geradezu benutzt werden kann, um zu entscheiden, ob sich in dem betreffenden Diamin die beiden Amidogruppen zu einander in Ortho- oder in Meta- oder in Para-Stellung befinden. Die Ortho-Diamine erzeugen mit Benzaldehyd gegen Säuren beständige Körper von basischen Eigenschaften, was bei den Verbindungen der Meta- und Para-Reihe nicht der Fall ist. Während sich, unter Wasserabspaltung, nicht nur die freien Ortho-Diamine selbst, sondern auch die salzsauren Salze derselben, letztere unter gleichzeitiger Salzsäureentbindung, mit Aldehyden vereinigen, vermögen sich bei den Meta- und Para-Diaminen nur die freien Basen, aber nicht mehr die salzsauren Salze mit Benzaldehyd umzusetzen. Um daher zu entscheiden, ob in einem primären aromatischen Diamin die beiden Amidogruppen zu einander in Ortho-Stellung stehen, hat man nur das salzsaure Salz des zu untersuchenden Diamins, mit einigen Tropfen Bittermandelöl übergossen, auf 100° zu erwärmen. Nehmen in dem betreffenden Diamin die beiden Amidogruppen zu einander die Ortho-Stellung ein, so findet eine deutliche Salzsäureentwicklung statt. Bis jetzt sind keine Thatsachen bekannt geworden, die die Allgemeinheit der eben ausgesprochenen Sätze beschränkten. Ladenburg hat für diejenigen Aldehydverbindungen,

---

[1]) Ann. Ch. (1866) **140**, 98. Berl. Ber. (1878) **11**, 830.

[2]) Ladenburg, Berl. Ber. (1877) **10**, 1126; (1878) **11**, 590, 600, 835, 1648. Engelbrecht u. Ladenburg, ibid. **11**, 1653. Ladenburg u. Rügheimer, ibid. **11**, 1656.

die sich von primären Ortho-Diaminen ableiten, den Namen »Aldehydine« vorgeschlagen. Die Aldehydine sind einsäurige Basen.

Di-benzylen-o-phenylendiamin (Phenylbenzaldehydin [1]): $(C_6H_5CH)_2N_2.C_6H_4$. Schüttelt man eine Lösung von salzsaurem o-Phenylen-diamin (ein Theil Salz auf zehn Theile Wasser) mit der berechneten Menge Benzaldehyd kräftig durch, so erwärmt sich das Gemisch, kleine Flocken scheiden sich ab, und allmählich erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, der aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wird. Aus dem Chlorhydrat wird durch Kalihydrat die freie Base abgeschieden und aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Sie bildet farblose, sechsseitige Prismen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Benzol leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 133—134°. Das salzsaure Salz: $C_{20}H_{16}N_2.HCl$, am besten durch Auflösen der reinen Base in verdünnter Salzsäure dargestellt, wird in farblosen Prismen erhalten, die in Wasser nicht leicht löslich sind und durch Kochen damit unter Abgabe von Salzsäure zerlegt werden. Das Nitrat: $C_{20}H_{16}N_2.NO_3H$, durch Zusatz von Salpetersäure zur Lösung des salzsauren Salzes erhalten, bildet farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen. Das Bisulfat: $C_{20}H_{16}N_2.H_2SO_4$, krystallisirt aus der Lösung der freien Base in heisser, verdünnter Schwefelsäure beim Erkalten in harten, warzenförmigen Krystallen. Beim Umkrystallisiren werden glänzende, farblose Blättchen gewonnen. Das Platindoppelsalz: $[C_{20}H_{16}N_2.HCl]_2.PtCl_4$, bildet, nach dem Fällen aus Alkohol, unter Zusatz verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, goldgelbe Nadeln. — Erhitzt man das Phenylbenzaldehydin mit Jodäthyl auf 100—120°, krystallisirt das Reactionsproduct aus heissem Wasser um, so erhält man die Jodäthylverbindung: $[C_{20}H_{16}N_2].C_2H_5J$, in hübschen Krystallen.

Dibenzylen-p-phenylendiamin [2]): $(C_6H_5.CH)_2\,N_2.C_6H_4$. p-Phenylendiamin und Benzaldehyd wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein, die Reaction wird durch Erhitzen auf 110—120° zu Ende geführt. Die feste Masse, mit Alkohol ausgezogen und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt, bildet schöne Blätter mit starkem Silberglanz, die bei 138—140° schmelzen. Von dem Dibenzylen-o-phenylendiamin unterscheidet sich die Para-Verbindung wesentlich dadurch, dass sie mit Säuren in Benzaldehyd und die betreffenden Salze des p-Phenylendiamins zerfällt und sich mit Jodäthyl nicht in glatter Reaction vereinigt.

Dibenzylen-o-toluylendiamin (Tolu-benzaldehydin [3]): $(C_6H_5.CH)_2N_2.C_6H_3.CH_3$. Zur Darstellung dieser Verbindung kann man verschiedene Wege einschlagen; entweder man erhitzt ein Gemenge von o-Toluylendiamin (1, 3, 4; Schmelzpunkt 89°) und Benzaldehyd im Verhältniss von einem Molecül Base auf zwei Molecüle Aldehyd achtzehn Stunden auf 140° in offnen Gefässen, oder man ersetzt die freie Base bei dieser Reaction durch das salzsaure Salz derselben und erhitzt allmählich auf 120—130°, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Am vortheilhaftesten aber verfährt man so, dass man die wässrige Lösung des Chlorhydrates der Base mit Benzaldehyd schüttelt, wobei unter Wärmeentwicklung die Bildung des salzsauren Salzes des Aldehydins erfolgt. Zur Reinigung muss das rohe salzsaure Salz in jedem Falle mehrere Male aus heisser, verdünnter Salzsäure

---

[1]) Engelbrecht und Ladenburg, Berl. Ber. (1878) **11**, 1653.
[2]) Ladenburg, Berl. Ber. (1878) **11**, 599.
[3]) Ladenburg, Berl. Ber. (1877) **10**, 1126; (1878) **11**, 591, 1649.

umkrystallisirt werden. Der Schmelzpunkt des mit Ammoniak aus dem salzsauren Salze abgeschiedenen Tolubenzaldehydins liegt bei 195°,5. Es krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen des monosymmetrischen Systems. In kleinen Mengen lässt es sich unzersetzt sublimiren, während bei der Destillation grösserer Mengen Zersetzung stattfindet, ein im Geruch an Benzonitril erinnerndes Oel übergeht und eine schwarze Masse zurückbleibt. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, ziemlich leicht löslich in Aceton und Alkohol. Die Salze werden nur mit Schwierigkeit rein gewonnen. Die Constitution des Dibenzylen-o-toluylendiamins drückt Ladenburg durch folgende Formel aus, welche den Körper als inneres Condensationsproduct auffasst:

$$CH_3.C_6H_3 < \begin{matrix} N - CH.C_6H_5 \\ N - CH.C_6H_5 \end{matrix} \text{(gekreuzt)}.$$

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Tolubenzaldehydin in die m-p-Dibenzylendiamido-Benzoësäure: $(C_6H_5,CH)_2.N_2.C_6H_3.COOH$, über. Das salzsaure Salz: $C_{21}H_{18}N_2.HCl,H_2O$, wird aus heisser verdünnter Salzsäure beim Erkalten in langen Nadeln erhalten und besitzt, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, die eben gegebene Formel. Bei 100° verliert es einen Theil seines Wassers, bei 105° findet tiefer gehende Zersetzung statt. Das Platindoppelsalz: $[C_{21}H_{18}N_2.HCl]_2.PtCl_4$, krystallisirt aus Alkohol in warzenförmigen Krystallaggregaten. Acetat und Sulfat zerlegen sich beim Umkrystallisiren.

Dibenzylen-o-toluylendiamin-äthyljodür: $C_{21}H_{18}N_2.C_2H_5J$, $^1/_2H_2O$, durch Erhitzen der Base mit Jodäthyl auf 120° gebildet, kann aus Wasser umkrystallisirt in Nadeln oder in dicken Prismen erhalten werden. Es färbt sich bei 100° bereits gelblich, schmilzt aber erst bei 180—181°. Wird die alkoholische Lösung des Additionsproductes mit einer alkoholischen Jodlösung versetzt, so scheiden sich beim Erkalten braune Krystalle des Trijodids: $C_{21}H_{18}.N_2.C_2H_5J.J_2$. aus, die bei 123—123°,5 schmelzen. — Ein anderes Perjodid vom Schmelzpunkt 132°, beim Erhitzen von Tolubenzaldehydin mit Jodäthyl auf 150° erhalten, enthält wahrscheinlich eine der Benzylengruppen durch Aethylen oder Aethyliden vertreten. Wird das Monojodür mit Silberoxyd behandelt, so resultirt beim Eindampfen des Filtrats vom Jodsilber ein alkalisches Oel, das mit Salzsäure und Platinchlorid das Aethylchloriddoppelsalz liefert.

Di-benzylen-o-toluylendiamin-methyljodür: $C_{21}H_{18}N_2.CH_3J$, entsteht, wenn man Tolubenzaldehydin mit Jodmethyl auf 100° erwärmt. Es bildet aus Wasser umkrystallisirt weisse, dünne Nadeln, die bei 206° anfangen sich gelb zu färben und bei 209° unter Zersetzung schmelzen. Wie aus dem Aethyljodür-Additionsproduct, so kann auch aus der Methylverbindung durch successive Behandlung mit Silberoxyd, Salzsäure und Platinchlorid das Platindoppelsalz der entsprechenden Methylchlorid-Verbindung: $[C_{22}H_{21}N_2Cl_2]_2.PtCl_4$, gewonnen werden.

Dibenzylen-m-toluylendiamin: $(C_6H_5.CH)_2.N_2.C_6H_3.CH_3$. Diese dem Hydrobenzamid (§. 2003) isomere Verbindung entsteht bei der Einwirkung von o-p-Diamidotoluol (1, 2, 4; Schmelzpunkt 99°; §. 1704) auf Bittermandelöl. Sie schmilzt bei 122—128°, besitzt keine basischen Eigenschaften, geht aber bei längerem Erhitzen in eine Base über, welche Amarin zu sein scheint (Schiff[1]).

Die Einwirkung von Benzaldehyd auf α- und β-Naphtalindiamin, Benzidin

[1]) Ann. Ch. (1866) **140**, 98.

und Rosanilin, über die kurze Angaben von Schiff vorliegen, wird bei diesen Körpern besprochen.

Ganz analog den primären Aminen verhalten sich die primären Hydrazine gegen Benzaldehyd, indem unter energischer Reaction Wasserabspaltung erfolgt und zwei Wasserstoffatome der Gruppe: NH_2, in dem betreffenden Hydrazin durch den Benzylenrest ersetzt werden (E. Fischer [1]).

Benzylen-monophenyl-hydrazin: $C_6H_5.CH{=}N.NH.C_6H_5$. Bringt man Monophenylhydrazin und Bittermandelöl direct zusammen, so erfolgt eine heftige Reaction, das Gemisch trübt sich sofort durch Wasserabscheidung und erstarrt in der Kälte zu einer wenig gefärbten Krystallmasse. Arbeitet man mit grösseren Mengen, so mildert man die Reaction durch Zusatz von zwei Volumen Alkohol. Aus einer verdünnten, alkoholischen Lösung erhält man das Benzylen-monophenylhydrazin in gut ausgebildeten, monosymmetrischen, prismatischen Krystallen, die bei 152°,5 schmelzen. Es destillirt unzersetzt, ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Aether. Bei längerem Kochen mit rauchender Salzsäure oder besser noch mit 30procentiger Schwefelsäure wird es langsam in seine Componenten, Benzaldehyd und Hydrazinbase, zerlegt. In reinem Zustand ist die Verbindung ganz farblos, sie färbt sich aber an der Luft leicht rosenroth.

Benzylen-diphenyl-hydrazin: $C_6H_5.CH{=}N.N(C_6H_5)_2$, entsteht wie die eben beschriebene Verbindung beim Vermischen von äquivalenten Mengen Benzaldehyd und Diphenylhydrazin (isomer mit Hydrazobenzol), indem sich sofort die Lösung unter Erwärmung durch Wasserabscheidung trübt und beim Erkalten zu einer gelb gefärbten Krystallmasse erstarrt, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wird. Diese Benzylenverbindung bildet kleine, meist schwach gelb gefärbte Krystalle von wenig charakteristischer Form; sie ist leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 122°.

2005. Zwei sauerstoffhaltige primäre Amine, das Chloralammoniak und das Diacetonamin, vereinigen sich unter Wasseraustritt wie die gewöhnlichen primären Amine, Aethylamin und andere, mit Benzaldehyd.

Benzylen-chloralammoniak: $CCl_3.CH\begin{cases}OH\\N{=}CH.C_6H_5\end{cases}$. Mischt man, nach Schiff [2]), äquivalente Mengen von trockenem Chloralammoniak und Benzaldehyd, so verflüssigt sich das Gemenge unter beträchtlicher Abkühlung; nach etwa einer Minute macht sich eine schwache Erwärmung bemerkbar, es treten Wassertropfen auf und die Masse gesteht plötzlich zu einem harten Krystallkuchen. Aus Benzol umkrystallisirt erhält man schneeweisse, bei 130° schmelzende Blättchen. Das Benzylen-chloralammoniak wird durch verdünnte Säuren leicht zerlegt, schwieriger von kochendem Alkohol und heissem Wasser. Mit einer verdünnten alkoholischen Lösung von Phenylsenföl erwärmt, regenerirt es, unter gleichzeitiger Bildung von Monophenylsulfoharnstoff, Benzaldehyd und Chloral. Bei der ersten Ausführung der Reaction von Benzaldehyd auf Chloralammoniak hatten Schiff und Tassinari [3])

---

[1]) Ann. Ch. Ph. (1878) **190**, 134, 179. Berl. Ber. (1876) **9**, 887.
[2]) Schiff, Berl. Ber. (1878) **11**, 2166.
[3]) Schiff und Tassinari, Berl. Ber. (1877) **10**, 1787.

einen bei 120° schmelzenden Körper: $C_{20}H_{20}Cl_8N_6O$, beobachtet, dessen Darstellung später nicht mehr gelingen wollte.

Benzylen-diacetonamin (Benzal-diacetonamin): $C_6H_5CH.N.C_6H_{11}O$[1]. Dieser complicirt zusammengesetzte Körper entsteht nach derselben Reaction, nach der auch andere primäre Monamine auf Aldehyde wirken, wenn man saures oxalsaures Diacetonamin (1 Theil), Benzaldehyd (1 Theil) und Alkohol (12 Theile) am Rückflusskühler kocht. Nach einigen Stunden beginnt die Abscheidung eines schwer löslichen Pulvers des neutralen oxalsauren Benzylendiacetonamins. Aus dem durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigten oxalsauren Salz wird die Base durch concentrirte Kalihydratlösung als Oelschicht abgeschieden, die beim Erkalten allmählich erstarrt. In Aether und Alkohol ist die Base leicht löslich, in Wasser, dem sie eine deutliche alkalische Reaction ertheilt, nur schwer, aber in der Wärme gelöst scheidet sie sich aus letzterem erst nach wochenlangem Stehen beim freiwilligen Verdunsten in grossen, monoklinen Krystallen ab. Das Benzaldiacetonamin, wie Heintz den Körper bezeichnet, ist geschmacklos, riecht in der Kälte sehr schwach aromatisch, schmilzt bei 61°,2 und siedet unter beträchtlicher Zersetzung bei 230°. Mit Säuren verbindet es sich mit Leichtigkeit und bildet wohl charakterisirte Salze. Schreibt man mit Heintz dem Diacetonamin die Constitutionsformel:

$$CH_3.CO.CH_2.C\begin{cases}CH_3\\NH_2\\CH_3\end{cases}$$

zu, so formulirt sich das Benzylen-diacetonamin folgendermassen:

$$CH_3.CO.CH_2.C\begin{cases}CH_3\\N=CH.C_6H_5.\\CH_3\end{cases}$$

Das salzsaure Salz: $C_{13}H_{17}NO.HCl$, hinterbleibt beim Verdunsten einer Lösung der Base in Salzsäure in Form halbkugelförmiger Krystalldrusen oder krystallinischer Krusten. Versetzt man eine concentrirte Lösung dieses Salzes mit Platinchlorid, so entsteht das Platindoppelsalz: $[C_{13}H_{17}NO.HCl]_2.PtCl_4$, mikroskopische, langgestreckte, sechsseitige Tafeln, wenn es aus alkoholischer Lösung mit Aether gefällt wird. Salpetersaures Benzylen-diacetonamin: $C_{13}H_{17}NO.NO_3H$ (nach dem Trocknen bei 105°), scheidet sich beim Verdunsten der salpetersauren Lösung der Basis in kleinen, farblosen, nadelförmigen Krystallen ab, die concentrisch gruppirt sind; in kaltem Alkohol und kaltem Wasser schwer löslich, leicht löslich dagegen in den beiden heissen Lösungsmitteln und unlöslich in Aether. Es enthält wahrscheinlich zwei Molecüle Krystallwasser. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter starkem Aufschäumen. Das Sulfat: $[C_{13}H_{17}NO]_2.SO_4H_2$, kleine, mikroskopische Nadeln oder Prismen, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Das Oxalat: $[C_{13}H_{17}NO]_2.C_2O_4H_2$, bildet aus Oxalsäure enthaltendem Wasser krystallisirt kleine, mikroskopische, klinorhombische Prismen. Es ist in Wasser und Alkohol schwer, in Aether unlöslich. — Mit Kohlensäure scheint sich das Benzylen-diacetonamin nicht zu verbinden, wohl aber wurden noch krystallisirbare Doppelverbindungen mit Goldchlorid, Chromsäure, Phosphorsäure und Pikrinsäure beobachtet.

---

[1]) Heintz, Ann. Ch. (1878) **198**, 62.

2006. Um das Verhalten der Aldehyde gegen feste Pflanzenalkaloïde als Beitrag zur Aufklärung der Constitution jener Alkaloïde zu verwerthen, liess Schiff[1]) eine Reihe von Substanzen aus beiden Körperklassen auf einander einwirken, unter den zur Reaction verwertheten Aldehyden befand sich auch der Benzaldehyd. Es stellte sich heraus, dass keines der untersuchten festen Pflanzenalkaloïde im Stande ist, Aldehydderivate zu liefern.

2007. Benzylenderivate der Amide einbasischer Säuren sind von Roth[2]) dargestellt worden.

Benzylendiacetimid: $C_6H_5.CH<^{NH.C_2H_3O}_{NH.C_2H_3O}$, entsteht leicht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetamid. Es bildet feine, seideglänzende Nadeln, die sich in kaltem Wasser und Aether wenig, in siedendem Wasser und in Alkohol leicht lösen. Es zerfällt mit Säuren leicht in Benzaldehyd und Acetamid oder dessen Spaltungsproducte.

Benzylendibutyrimid: $C_6H_5.CH<^{NHC_4H_7O}_{NHC_4H_7O}$, wird in entsprechender Weise erhalten. Auch das Benzamid vereinigt sich mit Benzaldehyd zu dem bei 197° schmelzenden, in seideglänzenden Nadeln krystallisirenden Benzylen-dibenzoylimid: $(C_7H_6)(C_7H_5O)_2H_2N_2$.

Die Aether der Carbaminsäuren, die sog. Urethane, wirken nach Versuchen von Bischoff[3]) auf Benzaldehyd genau wie die Amide einbasischer Säuren. Unter Wasseraustritt vereinigt sich der Benzylenrest mit den Resten zweier Moleciüle des Urethans. Fasst man den Abkömmling von Benzaldehyd und Acetamid als Benzylen-diacetimid auf, so wären die entsprechenden Urethanabkömmlinge als Benzylen-dicarbimidsäureäther zu bezeichnen.

Benzylen-di-carbimidsäureäthyläther (Benzaldehyd-Urethan): $C_6H_5CH<^{NH.COO.C_2H_5}_{NH.COO.C_2H_5}$. Berechnete Mengen von Urethan in Benzaldehyd aufgelöst, erstarren mit wenig concentrirter Salzsäure versetzt sofort unter bedeutender Temperaturerhöhung. Aus Alkohol umkrystallisirt, oder durch Zusatz von kochendem Wasser zu der erkalteten alkoholischen Lösung erhalten, bildet der neue Körper eine weisse, seidenglänzende Krystallmasse, die bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirt und bei 171° schmilzt. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren wird Bittermandelölgeruch bemerklich.

Benzylen-di-carbimidsäurepropyläther (Benzaldehyd-Propylurethan): $C_6H_5.CH<^{NH.COO.C_3H_7}_{NH.COO.C_3H_7}$. Die Bildung dieses Körpers tritt schwieriger ein, als die Bildung der entsprechenden Aethylverbindung. Aus kochender alkoholischer Lösung durch kochendes Wasser gefällt, scheidet sich die Substanz als weisses Krystallpulver ab, das sublimirt, bei 143° schmilzt und sich verdünnten Säuren gegenüber wie die vorher beschriebene Verbindung verhält.

---

[1]) Berl. Ber. (1878) **11**, 834.
[2]) Ann. Ch. (1870) **154**, 72.
[3]) Berl. Ber. (1874) **7**, 634. 1082.

Benzylenderivate der Amide zweibasischer Säuren sind noch verhältnissmässig wenig untersucht.

Harnstoff (Carbamid) wirkt, wie Laurent und Gerhardt [1]) schon 1850 fanden, auf Benzaldehyd leicht ein. Die von ihnen untersuchte und als Benzoylureïd bezeichnete Substanz scheint kein reiner Körper gewesen zu sein. Nach neueren Versuchen von Schiff [2]) verbindet sich Benzaldehyd mit Harnstoff in verschiedenen Verhältnissen. Versetzt man eine alkoholische Harnstofflösung mit Benzaldehyd, so erstarrt das Gemisch nach einiger Zeit zu einem aus äusserst feinen Nadeln bestehenden Magma von Benzylen-diureïd: $C_6H_5CH <{NH.CO.NH_2 \atop NH.CO.NH_2}$
Die Verbindung löst sich in Alkohol, nicht in Wasser und Aether; sie schmilzt bei etwa 195° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen in Ammoniak, Cyanursäure und Hydrobenzamid. Wird Benzaldehyd mit Harnstoff oder mit einer concentrirten wässrigen oder alkoholischen Lösung von Harnstoff erwärmt, so entsteht Di-benzylentriureïd: $\begin{matrix} C_6H_5CH <^{NH.CO.NH_2} \\ \quad\quad\quad\quad >N\ .CO.NH_2 \\ C_6H_5CH <_{NH.CO.NH_2} \end{matrix}$ als weisses leichtes Pulver.
Erwärmt man Benzylendiureïd mit Benzaldehyd, so entsteht das Tri-benzylentetraureïd: $(C_6H_5CH)_3 \begin{cases} NH.CO.NH_2 \\ (N\ .CO.NH_2)_2 \\ NH.CO.NH_2 \end{cases}$, als weisses Pulver. Alle Benzylenureïde werden durch fortgesetztes Kochen mit Wasser allmählich in Benzaldehyd und Harnstoff zersetzt.

Oxamid scheint auf Benzaldehyd nicht einzuwirken, aber es gelingt, ein Benzylenderivat des Oxamids dadurch darzustellen, dass man Oxamethan (§. 1149) mit Benzaldehyd auf 150° erhitzt; dabei wird viel Oxaläther gebildet:

$$2\begin{vmatrix} CO.NH_2 \\ CO.OC_2H_5 \end{vmatrix} + C_6H_5.CHO = \begin{vmatrix} CO.OC_2H_5 \\ CO.OC_2H_5 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} CO.NH \\ CO.NH \end{vmatrix}>CH.C_6H_5 + H_2O$$

Oxamethan — Benzaldehyd — Oxaläther — Benzylenoxamid.

Das Benzylenoxamid ist krystallisirbar und in siedendem Wasser und in Alkohol reichlich löslich (Medicus [3]).

Die der Kohlensäure entsprechenden Aminsäuren, oder vielmehr ihre Ammoniaksalze, wirken nach Mulder [4]) leicht auf Benzaldehyd ein. In den einleitenden Bemerkungen (§. 2002) über die Ammoniakderivate des Benzaldehyds ist bereits der von Mulder gegebenen Anschauung des Reactionsmechanismus die durch folgende Gleichungen versinnlichte Interpretation vorgezogen worden:

$$2C_6H_5.CHO + CO <{NH_2 \atop OH.NH_3} = CO< {NH -CH.C_6H_5 \atop OH.N=CH.C_6H_5} + 2H_2O.$$

$$2C_6H_5.CHO + CS <{NH_2 \atop OH.NH_3} = CS< {NH -CH.C_6H_5 \atop OH.N=CH.C_6H_5} + 2H_2O.$$

---

[1]) Jahresb. 1850. 489.
[2]) Ann. Ch. (1869) **151**, 192; (1866) **140**, 115; (1868) **148**, 330.
[3]) Ann. Ch. (1871) **157**, 50.
[4]) Z. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 58. Ann. Ch. (1873) **168**, 228.

Ganz in derselben Art, wie sich carbaminsaures und oxysulfocarbaminsaures Ammoniak gegen Benzaldehyd verhält, reagirt auch sulfocarbaminsaures Ammoniak auf Benzaldehyd unter Bildung eines der Entstehungsweise nach dem Carbothialdin (§. 1055) entsprechenden Körpers.

Identisch mit dem von Mulder erhaltenen Einwirkungsproduct von sulfocarbaminsaurem Ammoniak auf Benzaldehyd ist auch der von Quadrat[1]) als Schwefelcyanbenzoyl bezeichnete Körper, der bei Gegenwart von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff aus Benzaldehyd entsteht:

$$2C_6H_5.CHO + CS\begin{cases}NH_2\\SH.NH_3\end{cases} = CS\begin{cases}NH \diagup CH.C_6H_5\\SH.N \diagdown CH.C_6H_5\end{cases} + 2H_2O.$$

Dem gewöhnlichen Carbothialdin käme alsdann die Formel zu: $CS\begin{cases}NH \diagup CH.CH_3\\SH.N \diagdown CH.CH_3\end{cases}$.

Ebenso wie das sulfocarbaminsaure Ammoniak verhält sich auch das trisulfocarbonsaure Ammoniak: $CS\begin{cases}SH.NH_3\\SH.NH_3\end{cases}$, gegen Benzaldehyd, indem unter Schwefelwasserstoff und Wasseraustritt der dem Carbothialdin entsprechende Körper: $CS\begin{cases}NH \diagup CH.C_6H_5\\SN \diagdown CH.C_6H_5\end{cases}$, entsteht (Mulder).

2008. **Wenig untersuchte Derivate des Benzaldehyds.** Schon von den im Vorhergehenden beschriebenen Abkömmlingen des Benzaldehyds sind einige so wenig untersucht, dass selbst ihre Formel nicht als mit Sicherheit festgestellt angesehen werden kann, ihre Constitution und ihre Beziehungen zu anderen Körpern aber noch weit weniger aufgeklärt sind. Ueberdies zeigen die mit einzelnen dieser Verbindungen in neuerer Zeit ausgeführten Versuche, dass alle älteren Angaben nur mit einer gewissen Vorsicht aufgenommen werden dürfen. Einzelne der vor längerer Zeit dargestellten Umwandlungsproducte, die damals nur unvollständig untersucht wurden, sind in neuerer Zeit nicht wieder bearbeitet worden. Von diesen nur wenig untersuchten Derivaten des Benzaldehyds mögen die folgenden hier kurz erwähnt werden.

Benzolon und Benzostilbin[2]). Wird Hydrobenzamid mit Kalihydrat geschmolzen, so entweicht Ammoniak, Wasserstoff und Sumpfgas; aus der geschmolzenen Masse zieht Wasser kohlensaures Kali und Cyankalium aus, während ein gelbes Pulver ungelöst bleibt. Dieses kann durch Alkohol in einen in Alkohol unlöslichen Körper, das Benzolon, und in das krystallisirbare, neben einer öl-artigen Verbindung in Lösung gehende Benzostilbin zerlegt werden. Rochleder drückt das Benzolon durch die Formel: $C_{22}H_{16}O_2$, das Benzostilbin durch die Formel: $C_{31}H_{22}O_2$, aus. Die Analysen stimmen annähernd mit folgenden Formeln, nach welchen beide Verbindungen durch Austritt von Wasser aus Benzaldehyd, resp. dem isomeren Benzoïn, entstehen könnten:

$$2C_7H_6O - H_2O = C_{14}H_{10}O = \text{Benzostilbin.}$$
$$3C_7H_6O - H_2O = C_{21}H_{16}O = \text{Benzolon.}$$

[1]) Ann. Ch. (1849) 71, 13.
[2]) Rochleder, Ann. Ch. (1842) 41, 93.

Azobenzoïlid[1]), von Laurent durch Zusammenstellen des flüchtigsten Antheils von blausäurefreiem Bittermandelöl mit wässrigem Ammoniak dargestellte krystallinische Verbindung, welche Laurent anfangs durch die Formel: $C_{42}H_{33}N_5$, später durch: $C_{14}H_{11}N$, ausdrückte, wonach sie als ein verhältnissmässig einfach constituirter Abkömmling des Benzaldehyds oder vielleicht eher des isomeren Benzoïns angesehen werden könnte:

$$2C_7H_6O + NH_3 = 2H_2O + C_{14}H_{11}N.$$

Azobenzoïd[2]), aus rohem Bittermandelöl und Ammoniak von Laurent dargestelltes weisses Pulver, isomer mit Azobenzoïlid.

Azobenzoïdin[3]), ebenfalls isomer mit Azobenzoïlid; in derselben Weise dargestellt wie Azobenzoïd, aber aus Aether krystallisirbar.

Cyanwasserstoffderivate des Benzaldehyds. Durch Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Benzaldehyd oder durch Einwirkung verschiedener Reagentien auf blausäurehaltiges Bittermandelöl sind eine Anzahl von Substanzen erhalten worden, bei deren Bildung sich offenbar der Kohlenstoff der Cyanwasserstoffsäure an Kohlenstoff des Benzaldehyds anlagert und so die mit dem Benzolrest verbundene Seitenkette um ein Kohlenstoffatom verlängert. Bei Bildung aller dieser Substanzen hat also eine wahre Synthese durch Kohlenstoffbindung stattgefunden. Aus einigen der hierher gehörigen Verbindungen, deren Umwandlungen näher erforscht sind, hat man in der That Phenyloxyessigsäure (Mandelsäure) darstellen können, als deren irgendwie substituirte Nitrile die bekannteren anzusehen sind. Aus diesem Grunde sind sowohl die bekannteren, als die noch nicht erforschten Körper, die durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure allein oder Cyanwasserstoffsäure und anderen Reagentien auf Bittermandelöl gebildet werden, im Anschluss an die Mandelsäure abgehandelt. 2009.

Substitutionsproducte des Benzaldehyds und seiner Derivate. Die Substitutionsproducte des Benzaldehyds und seiner Abkömmlinge sind noch verhältnissmässig wenig untersucht. Ueber isomere Substitutionsproducte, deren Verschiedenheit durch die relative Stellung der den Wasserstoff des Benzolrestes ersetzenden Elemente oder Gruppen herrührt, liegen nur ganz vereinzelte Angaben vor. Aus den bis jetzt ausgeführten Untersuchungen ergiebt sich indessen folgendes bemerkenswerthe Resultat. Wenn Benzaldehyd oder wenn Benzylenchlorid mit Salpetersäure oder, bei Anwesenheit von Jod, mit Chlor behandelt werden, so tritt das Chlor in die Para-Stellung, die Nitrogruppe dagegen an den Meta-Ort; die gechlorten Derivate erzeugen also bei der Oxydation Parachlorbenzoësäure, die Nitrosubstitutionsproducte dagegen Metanitrobenzoësäure. Da nun aus Toluol und ebenso aus Benzylchlorid und anderen Aetherarten des Benzylalkohols sowohl bei Ein- 2010.

---

[1]) Laurent, J. pr. Ch. (1845) **35**, 437; (1847) **40**, 70. Ann. Ch. (1841) **38**, 331.

[2]) Laurent, Ann. Ch. (1838) **28**, 268.

[3]) Laurent, Ann. Ch. (1841) **38**, 329.

wirkung von Chlor als von Salpetersäure wesentlich Paraderivate gebildet werden, durch deren Oxydation Parachlorbenzoësäure und Paranitrobenzoësäure entstehen, so muss geschlossen werden, dass die Entziehung und resp. Vertretung von einem der Seitenkette des Toluols zugehörigen Wasserstoffatom von keinem Einfluss auf den relativen Ort ist, welchen das eintretende Chlor oder die Nitrogruppe in der Hauptkette einnehmen; dass sich dagegen ein Einfluss geltend macht, sobald zwei Wasserstoffatome aus der Seitenkette des Benzols entzogen und durch andere Elemente ersetzt worden sind. Jetzt tritt das Chlor noch wie vorher an den Para-Platz, die eintretende Nitrogruppe aber sucht die Meta-Stellung auf.

Bis jetzt sind für die Chlorsubstitutionsproducte wesentlich die den Paraderivaten der Benzoësäure entsprechenden Substitutionsproducte des Benzaldehyds und einiger seiner Derivate dargestellt und untersucht; für die Nitroderivate dagegen diejenigen Körper, die der Metanitrobenzoësäure entsprechen. Aus der der Salicylsäure entsprechenden Ortho-Reihe ist bis jetzt nur das gechlorte Benzylenchlorid und der gechlorte Benzaldehyd dargestellt.

Brom- oder Jod-Substitutionsproducte des Benzaldehyds und seiner Derivate sind bis jetzt nicht bekannt.

2011. Substitutionsproducte des Benzaldehyds. Derartige Körper können wesentlich in dreierlei Weise erhalten werden: 1) auf dem Weg der Substitution aus Benzaldehyd; 2) durch geeignete Oxydation von substituirtem Benzylchlorid (§. 1982); 3) durch Zersetzung der Substitutionsproducte des Benzylenchlorids (§. 2012). Eigenthümliche Bildungsweisen des Monochlorbenzaldehyds sind bei diesem besprochen.

Monochlorbenzaldehyde: $C_6H_4Cl.COH$. Man kennt, wie schon erwähnt, zwei Modificationen, von welchen die eine der Parachlorbenzoësäure, die andere der Orthochlorbenzoësäure entspricht.

p-Chlorbenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1]COH\\ [4]Cl\end{cases}$, wurde nach früheren Angaben[1]) immer als eine bei 210—213° siedende Flüssigkeit erhalten, sei es, dass man ihn aus Monochlorbenzylenchlorid durch Erhitzen mit Wasser auf 170°, oder aus Monochlorbenzylchlorid durch Kochen mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Blei, oder durch Einwirkung von Chlor bei Anwesenheit von Jod auf Benzaldehyd und auf Monochlorbenzyläthyläther, oder indem man auf letzteren Körper Chlor in der Kälte einwirken liess, darstellte. Jackson und White[2]) zeigten, dass der aus reinem p-Chlorbenzylbromid bereitete Aldehyd fest ist. Sie schreiben folgendes Verfahren vor: 10 grm p-Chlorbenzylbromid werden mit 14 grm Bleinitrat und 100 ccm Wasser zwei bis drei Tage gekocht. Das vom Bleibromid durch Destillation getrennte Product wird mit Hilfe der krystallinischen und schwerlöslichen

[1]) Neuhof, Ann. Ch. (1868) **146**, 328. Beilstein und Kuhlberg, ibid. (1868) **147**, 352 und 354. Sintenis, Berl. Ber. (1871) **4**, 699.

[2]) Berl. Ber. (1878) **11**, 1042.

Natriumsulfitverbindung gereinigt, aus der man durch Destillation mit Natriumcarbonat den Aldehyd gewinnt. Alle Destillationen, sowie das Trocknen müssen in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgenommen werden. So dargestellt bildet der p-Chlorbenzaldehyd weisse Platten, die bei 47°,5 schmelzen und einen bittermandelölartigen Geruch besitzen. Er ist in kaltem Wasser etwas löslich, viel löslicher in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Durch Kaliumpermanganat wird er schnell, durch den Sauerstoff der Luft langsamer in p-Chlorbenzoësäure (§. 2092) (Schmp. 233—234°) übergeführt. Mit Schwefelwasserstoff behandelt, liefert er einen röthlich weissen Firniss von nicht untersuchten Thioverbindungen.

Orthochlorbenzaldehyd[1]: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CHO\\ [2]Cl\end{matrix}\right.$, wurde von Henry aus dem aus Salicylaldehyd entstehenden Orthochlorbenzylenchlorid durch Erhitzen mit Wasser auf 170° dargestellt. Er siedet bei 210°, verbindet sich leicht mit Natriumdisulfit und oxydirt sich mit Leichtigkeit zu Orthochlorbenzoësäure (§. 2090).

Dichlorbenzaldehyd[2]: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}CHO\\ Cl_2\end{matrix}\right.$, von Beilstein und Kuhlberg durch Erhitzen von Dichlorbenzylenchlorid mit Wasser auf 200° dargestellt; bildet feine Nadeln, die bei 68° schmelzen, aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden können und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig sind. Die alkoholische Lösung oxydirt sich leicht und erzeugt eine bei 128° schmelzende Dichlorbenzoësäure (§. 2095).

Trichlorbenzaldehyd[3]: $C_6H_2Cl_3.COH$. Aus Trichlorbenzylenchlorid durch Erhitzen mit Wasser auf 260° dargestellt, bildet feine, bei 110—111° schmelzende, mit Wasserdämpfen flüchtige Nadeln.

Tetrachlorbenzaldehyd[4]: $C_6HCl_4.COH$, scheint beim Erhitzen von Tetrachlorbenzylenchlorid mit Wasser auf 280° gebildet zu werden. Die Darstellung des Pentachlorbenzaldehyds gelang nicht, da das Pentachlorbenzylenchlorid selbst bei 300° von Wasser nicht zerlegt wird.

p-Brombenzaldehyd: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COH\\ [4]Br\end{matrix}\right.$, schmilzt nach Jackson und White[5]) bei 57° und ist in seinen Eigenschaften dem p-Chlorbenzaldehyd in jeder Beziehung ähnlich.

p-Jodbenzaldehyd: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COH\\ [4]J\end{matrix}\right.$, schmilzt bei 73° nach Jackson

[1]) Berl. Ber. (1869) **2**, 136.
[2]) Ann. Ch. (1869) **152**, 228.
[3]) Ibid. (1869) **152**, 238.
[4]) Ibid. (1869) **152**, 245.
[5]) Berl. Ber. (1878) **11**, 1043.

und White[1]) und ähnelt in seinen Eigenschaften sehr der entsprechenden Chlor- oder Bromverbindung.

Nitrobenzaldehyd[2]). Bertagnini zeigte zuerst, dass der Benzaldehyd direct nitrirt werden kann. Giesst man Benzaldehyd in ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure und zersetzt nach mehreren Stunden mit Wasser, so scheidet sich ein Oel aus, welches nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt. Man reinigt den so erhaltenen m-Nitrobenzaldehyd durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol. Lippmann und Hawliczek, die diese Reaction wiederholten, fanden, dass rothe, rauchende Salpetersäure den Benzaldehyd nur in Benzoësäure, nicht aber in Nitrobenzaldehyd umzuwandeln vermag und dass bei Anwendung von Salpeterschwefelsäure neben dem m-Nitrobenzaldehyd ein gelbliches, in saurer schwefligsaurer Natronlösung unlösliches Oel entsteht, welches sie, nach der Analyse und weil es bei der Oxydation in Benzoësäure übergeht, für Nitrobenzoyl: $C_6H_5.CONO_2$ (§. 2037) ansahen. Rudolph beobachtete später, dass neben dem Metanitrobenzaldehyd jedenfalls noch Orthonitrobenzaldehyd gebildet wird, konnte denselben jedoch nicht in reiner Form abscheiden. Unterwirft man nämlich das rohe Nitroproduct der Destillation mit Wasserdampf und schüttelt man das übergehende Oel mit einer concentrirten wässerigen Lösung von saurem schwefligsauren Natron, so bleibt ein Theil des Oels ungelöst und aus diesem wird durch Oxydation mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat Orthonitrobenzoësäure erhalten.

o-Nitrobenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1]CHO\\ [2]NO_2\end{cases}$. Der Orthonitrobenzaldehyd ist noch nicht in reinem Zustand dargestellt. Nach dem, was eben über seine Bildungsweise gesagt wurde, scheint er flüssig zu sein und sich mit saurem schwefligsauren Natron nicht zu verbinden. Reducirt man den rohen Aldehyd mit Zinn und Eisessig, so entsteht eine Base von der Formel: C_7H_5N, wird Zinn und Salzsäure zur Reduction verwendet, so werden verhältnissmässig grosse Mengen der chlorhaltigen Base: C_7H_4ClN, erzeugt (Rudolph). Beide Körper sind in directem Anschluss an die Nitrobenzaldehyde beschrieben.

m-Nitrobenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1]\ CHO\\ [3]\ NO_2\end{cases}$. Der Metanitrobenzaldehyd, dessen Darstellung oben angegeben wurde, bildet weisse, glänzende Krystallnadeln, die bei etwa 49° schmelzen; er löst sich leicht in Alkohol, etwas in siedendem Wasser. Er bildet mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirbare Verbindungen; mit Ammoniak erzeugt er Nitro-hydrobenzamid (§. 2012), mit alkoholischem Schwefelammonium Nitroschwefelbenzen, mit Harnstoff Nitrobenzylenureïd etc. Von alkoholischem Kali wird er, ähnlich wie der Benzal-

[1]) Berl. Ber. (1878) **11**, 1043.

[2]) Bertagnini, Ann. Ch. (1851) **79**, 259. Grimaux, ibid. (1868) **145**, 46. Beilstein und Kuhlberg, ibid. (1868) **146**, 335. Lippmann und Hawliczek, Berl. Ber. (1876) **9**, 1463. Rudolph, Berl. Ber. (1880) **13**, 310.

dehyd selbst, in Nitrobenzylalkohol (§. 1981) und Nitrobenzoësäure (§. 2118) umgewandelt; bei der Oxydation liefert er leicht Metanitrobenzoësäure (Bertagnini, Beilstein und Kuhlberg). Bei der Reduction mit Natriumamalgam liefert er nach E. Hepp[1]) ein Oel, das alle Eigenschaften eines Azobenzylalkohols zeigt.

p-Nitrobenzaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1]CHO\\ [4]NO_2\end{cases}$. Diese dritte Modification des Nitrobenzaldehyds entsteht nach vorläufigen Angaben von Beilstein und Kuhlberg[2]) beim Kochen von Nitrobenzylchlorid (§. 1982) mit Wasser und Bleinitrat. Da das Nitrobenzylchlorid und der aus ihm bereitete Nitrobenzylalkohol bei der Oxydation Paranitrobenzoësäure liefern, so muss auch der so dargestellte Nitrobenzaldehyd bei der Oxydation in Paranitrobenzoësäure (§. 2119) übergehen.

Einen vierten Nitrobenzaldehyd, welcher der bei 127° schmelzenden, so genannten vierten Nitrobenzoësäure entsprechen soll, will Fittica[3]) bei Einwirkung von Benzaldehyd, Aethylnitrat und der vierfachen Menge Schwefelsäure bei einer 30—35° nicht übersteigenden Reactionstemperatur erhalten haben. Bei der Oxydation lieferte dieser ölförmige Nitrobenzaldehyd eine Nitrobenzoësäure, die entweder bei 124° oder bei 127° schmolz. Die von Fittica über diesen Körper gemachten Angaben sind vorläufig durchaus dazu angethan, diesen Nitrobenzaldehyd in dieselbe Kategorie von Substanzen zu stellen, zu denen wohl die fünf neuen Mononitrobenzoësäuren (§. 2123) Fitticas gerechnet werden müssen.

o-Benzylennitrilin: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH\\ \quad\| \\ [2]N\end{cases}$. Bei der Reduction des rohen o-Nitrobenzaldehydes mit Zinn und Eisessig, Uebersättigen der Reactionsmasse mit Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf erhielt Rudolph[4]) eine Base, für die er aus der Analyse ihres in farblosen Blättchen krystallisirenden salzsauren Salzes und aus der Entstehungsweise die eben gegebene Formel ableitet.

Wenn weitere Untersuchungen diese von Rudolph vorgeschlagene und an sich nicht unwahrscheinliche Formel bestätigen, so ist die Base isomer mit Benzonitril (§. 2083). Sie entsteht durch Wasseraustritt aus dem Ortho-amidobenzaldehyd und stellt den ersten Repräsentanten einer Klasse von Condensationsproducten dar, die man als Nitriline bezeichnen könnte. Leitet man sie, im Sinn der Typentheorie, vom Ammoniak ab, so erscheint sie als tertiäre Base mit innerer Verknüpfung der zwei an den Stickstoff gebundenen Kohlenwasserstoffradicale: $N\begin{cases}CH\\ \ | \\ C_6H_4\end{cases}$.

Reducirt man den rohen o-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Salzsäure, so werden nach Rudolph verhältnissmässig grosse Mengen der monogechlorten

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1652.
[2]) Ann. Ch. (1868) **146**, 335.
[3]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1630.
[4]) Berl. Ber. (1880) **13**, 311.

Base: C_7H_4ClN, deren Schmelzpunkt bei 82—84° liegt, erhalten. Ihr salzsaures Salz: $C_7H_4ClN.HCl,H_2O$, krystallisirt in schwach röthlich gefärbten Blättchen vom Aussehen der Benzoësäure.

Sulfosäuren des Benzaldehyds oder seiner Derivate sind nur sehr wenig bekannt. Dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzaldehyd eine Sulfosäure gebildet wird, ist schon vor längerer Zeit von Mitscherlich beobachtet worden. Später hat Engelhardt[1]) diese Säure näher untersucht und aus den Analysen eines schön krystallisirenden Magnesiumsalzes und eines in Warzen anschiessenden Barytsalzes die Formel: $C_7H_5SO_4H = C_6H_4\begin{cases}COH\\SO_3H\end{cases}$, abgeleitet.

2012. Substitutionsproducte des Benzylenchlorids. Man kennt bis jetzt wesentlich Chlorsubstitutionsproducte; ausserdem ein Nitroderivat.

Dass die verschiedenen Chlorsubstitutionsproducte des Benzylenchlorids, von welchen Einiges schon §§. 1634 u. f. mitgetheilt wurde, mit den Chlorsubstitutionsproducten des Toluols, des Benzylchlorids und auch mit dem Benzotrichlorid und seinen Substitutionsproducten isomer sind, ergiebt sich leicht aus der Betrachtung. Die schon mehrfach besprochenen Erfahrungen über die verschiedene Einwirkung des Chlors in der Hitze, oder in der Kälte bei Anwesenheit von Jod, geben auch im Allgemeinen den Weg zur Darstellung dieser substituirten Benzylenchloride. Dass das erste in das Benzylenchlorid eintretende Chloratom, wie bei dem Toluol selbst und dem Benzylchlorid, an den Para-Ort tritt, wurde §. 1999 erwähnt. Ein mit diesem Parachlorbenzylenchlorid isomeres Orthochlorbenzylenchlorid ist aus dem Salicylaldehyd dargestellt worden.

Alle Substitutionsproducte des Benzylenchlorids tauschen, wie das Benzylenchlorid selbst, beim Erhitzen mit Wasser die beiden Chloratome gegen Sauerstoff um und liefern so Substitutionsproducte des Benzaldehyds.

p-Chlorbenzylenchlorid: $C_6H_4\begin{cases}[1]\ CHCl_2\\ [4]\ Cl\end{cases}$. Das Parachlorbenzylenchlorid lässt sich nach Beilstein und Kuhlberg[2]) leicht aus Benzylenchlorid darstellen, indem man es bei Anwesenheit von Jod mit Chlor behandelt; es kann auch durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Monochlortoluol erhalten werden. Es siedet bei 234°, giebt beim Erhitzen mit Wasser Parachlorbenzaldehyd (§. 2011) und bei der Oxydation Parachlorbenzoësäure (Schmp. 236°) (§. 2092).

Bei einer Wiederholung des Versuches aus Benzylenchlorid bei Anwesenheit von Jod durch Chlor das p-Chlorbenzylenchlorid zu gewinnen, erhielten Hübner und Bente[3]) ein zwischen 255—260° (Thermometer in Dampf) siedendes Oel, das bei der Oxydation unreine p-Chlorbenzoësäure lieferte.

[1]) Z. f. Ch. (1864) **7**, 44. Jahresb. 1864, 350.
[2]) Ann. Ch. (1868) **146**, 327.
[3]) Berl. Ber. (1873) **6**, 804.

Das isomere Orthochlorbenzylenchlorid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CHCl_2\\ [2]Cl\end{cases}$, wurde von Henry[1]) durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Salicylaldehyd (o-Oxy-benzaldehyd) erhalten. Dabei entsteht zunächst das in grossen Prismen krystallisirende, bei 82° schmelzende o-Oxybenzylenchlorid und dann durch weitere Einwirkung von Phosphorchlorid das Orthochlorbenzylenchlorid:

$C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [2]CHO\end{cases}$ Salicylaldehyd. $C_6H_4\begin{cases}[1]OH\\ [2]CHCl_2\end{cases}$ Oxybenzylenchlorid. $C_6H_4\begin{cases}[1]Cl\\ [2]CHCl_2\end{cases}$ Orthochlorbenzylenchlorid.

Das Orthochlorbenzylenchlorid siedet bei 227—230°; es giebt mit Wasser Orthochlorbenzaldehyd und durch Oxydation bei 137° schmelzende Orthochlorbenzoësäure (§. 2090).

m-p-Dichlorbenzylenchlorid: $C_6H_3\begin{cases}[1]CHCl_2\\ [3]Cl\\ [4]Cl\end{cases}$, wurde von Beilstein und Kuhlberg[2]) durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Dichlortoluol dargestellt. Es ist flüchtig und siedet bei 257°. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht Dichlorbenzaldehyd, beim Oxydiren mit Chromsäure die bei 201° schmelzende m-p-Dichlorbenzoësäure (§. 2093).

Identisch mit diesem Dichlorbenzylenchlorid ist wohl die Substanz, welche Pieper[3]) durch Einwirkung von alkoholischem Natron auf eine nach der Formel: $C_7H_6Cl_8$, zusammengesetzte krystallisirte Verbindung erhalten hat, welche sich aus mit überschüssigem Chlor behandelten Toluol abgesetzt hatte. Der Siedepunkt wurde zwar bei 280—290° beobachtet, aber bei der Oxydation eine bei 203° schmelzende Dichlorbenzoësäure erhalten.

Trichlorbenzylenchlorid[4]): $C_6H_2Cl_3.CHCl_2$, durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Trichlortoluol dargestellt. Siedet fast ohne Zersetzung bei 280—281°; erstarrt unter 0° zu nadelförmigen Krystallen. Beim Erhitzen mit Wasser giebt es Trichlorbenzaldehyd (§. 2011).

Tetrachlorbenzylenchlorid: $C_6HCl_4.CHCl_2$. Von Beilstein und Kuhlberg[5]) durch Behandeln von siedendem Tetrachlortoluol mit Chlor dargestellt. Bei 305—306° siedende Flüssigkeit, die beim Erhitzen mit Wasser Tetrachlorbenzaldehyd (§. 2011) liefert.

Pentachlorbenzylenchlorid: $C_6Cl_5.CHCl_2$. Beilstein und Kuhlberg[6]) erhielten diese Verbindung, indem sie mit Jod versetztes Benzylenchlorid in der Kälte mit Chlor behandelten. Die Verbindung siedet unzer-

---

[1]) Berl. Ber. (1869) **2**, 136.
[2]) Ann. Ch. (1869) **150**, 291.
[3]) Ibid. (1867) **142**, 304.
[4]) Ibid. (1869) **150**, 299.
[5]) Ibid. (1869) **150**, 303.
[6]) Ibid. (1869) **150**, 307.

setzt bei 334°; sie bildet blendend weisse Blättchen, die bei 109° schmelzen und von Wasser selbst bei 300° nicht angegriffen werden.

Durch diese Beständigkeit gegen Wasser unterscheidet sich das völlig gechlorte Benzylenchlorid in auffallender Weise von dem Benzylenchlorid selbst und den an Chlor ärmeren Substitutionsproducten. Es gleicht darin zwei Körpern, welche Beilstein und Kuhlberg[1]) in geringer Menge erhielten, als sie Trichlortoluol und Tetrachlortoluol in der Siedehitze mit Chlor behandelten. Die aus Trichlortoluol gebildete Verbindung: $C_7H_3Cl_5$, ist isomer mit Trichlorbenzylenchlorid; sie bildet weisse, bei 139° schmelzende Nadeln und setzt sich aus den bei 240—250° siedenden Antheilen ab. Die aus Tetrachlortoluol gebildete Substanz: $C_7H_2Cl_6$, isomer mit Tetrachlorbenzylenchlorid hatte sich aus dem bei 280—290° überdestillirten Antheil abgesetzt; sie schmilzt bei 84°. Beide Verbindungen wurden von Wasser bei 300° nicht verändert.

Nitrobenzylenchlorid: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CHCl_2\\ [3]\,NO_2\end{cases}$, wurde von Beilstein und Kuhlberg[2]) durch Eintragen von Benzylenchlorid in höchst concentrirte Salpetersäure dargestellt. Die Verbindung konnte nicht rein erhalten werden, aber es wurde nachgewiesen, dass sie bei Oxydation gewöhnliche Metanitrobenzoësäure liefert. Im Widerspruch mit diesen Angaben stehen die Erfahrungen von Hübner und Bente[3]), die aus den Oxydationsproducten des rohen Nitrobenzylenchlorids nur p-Nitrobenzoësäure (Schmp. 238—239°) zu isoliren vermochten.

Substitutionsproducte des Benzylenbromids[4]). Es sind bis jetzt nur zwei Nitrosubstitutionsproducte bekannt geworden.

m-Nitrobenzylenbromid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CHBr_2\\ [3]NO_2\end{cases}$, entsteht beim Erhitzen von m-Nitrotoluol mit der berechneten Menge Brom im geschlossenen Rohr auf 120—130°. Es krystallisirt bei langsamem Verdunsten seiner alkoholischen Lösung in ziemlich grossen Tafeln, sonst in mikroskopischen Nädelchen. Alkali- und Silbersalze eliminiren in alkoholischer Lösung des Bromides das Brom, bei Anwendung von Natriumacetat entsteht m-Nitrobenzylendiacetat. Durch saures, chromsaures Kalium und Schwefelsäure wird das Bromid in m-Nitrobenzoësäure übergeführt.

p-Nitrobenzylenbromid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CHBr_2\\ [4]NO_2\end{cases}$, entsteht bei zehnstündigem Erhitzen von p-Nitrobenzylbromid mit der berechneten Menge Brom auf 140°. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln oder rectangulären Blättchen, aus seiner langsam verdunstenden, ätherischen Lösung in dünnen Täfelchen. In Wasser ist es so gut als unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 82—82°,5. Durch Silbernitrat

[1]) Ann. Ch. (1869) **150**, 304.
[2]) Ibid. (1868) **146**, 334.
[3]) Berl. Ber. (1873) **6**, 805.
[4]) Wachendorff, Ann. Ch. (1877) **185**, 267, 279.

wird das Brom herausgenommen, ebenso durch Natriumacetat beim Erhitzen der alkoholischen Lösung auf 180°. Chromsäure führt es in p-Nitrobenzoësäure über.

Substitutionsproducte anderer Derivate des Benzaldehyds sind bis jetzt kaum dargestellt. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in alkoholische Lösungen von Monochlorbenzaldehyd, Dichlorbenzaldehyd und Trichlorbenzaldehyd erhielten Beilstein und Kuhlberg [1]) amorphe Niederschläge, die sie als die entsprechenden Chlorsubstitutionsproducte des Schwefelbenzens (§. 2000) ansahen. In entsprechender Weise wurde von Bertagnini [2]) aus Nitrobenzaldehyd das nitrirte Schwefelbenzen als amorphes Pulver erhalten. Aus Nitrobenzaldehyd hat Bertagnini [3]) ferner durch Einwirkung von starker Ammoniakflüssigkeit das nitrirte Hydrobenzamid: $[C_7H_5(NO_2)]_3N_2$, erhalten; ein weisses Pulver, welches beim Erhitzen leicht in Trinitroamarin übergeht. Ein Nitrobenzylendiureïd (vgl. §. 2007) ist von Schiff [4]) durch Einwirkung von Nitrobenzaldehyd auf eine alkoholische Harnstofflösung dargestellt worden. Ueber nitrirte Derivate, die bei Einwirkung von Benzaldehyd auf Nitranilin, von Nitrobenzaldehyd auf Anilin und von Nitrobenzaldehyd auf Nitranilin entstehen, hat Lazorenco Angaben gemacht [5]).

Aldehyde: C_8H_8O. 2013.

Die Aldehyde von der Formel: C_8H_8O, entsprechen den primären Alkoholen: $C_8H_{10}O$. Ebenso wie die Theorie von letzteren Substanzen die Existenz von vier Isomeren andeutet, werden auch vier isomere Tolylaldehyde existiren müssen. Drei dieser Körper können als Diderivate, einer als Monoderivat des Benzols aufgefasst werden. Ueber alle vier Aldehyde sind Beobachtungen vorhanden, allerdings theilweise nur sehr dürftige.

o-Tolylaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1]CHO\\ [2]CH_3\end{cases}$, erhielt Rayman [6]) durch Erhitzen von o-Tolylchlorid (Monochlorid von o-Xylol) mit salpetersaurem Blei und Wasser. Mit Hilfe der Doppelverbindung mit saurem schwefligsaurem Kalium gereinigt, bildet der o-Tolylaldehyd eine gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die ähnlich wie Bittermandelöl riecht, bei 200° siedet und bei der Oxydation o-Toluylsäure bildet. Bei der Reduction mit Natriumamalgam entsteht o-Tolylalkohol (§. 1990) und ein wahrscheinlich den Hydrobenzoïnen entsprechender, bei 173° schmelzender Körper.

m-Tolylaldehyd [7]) $C_6H_4\begin{cases}[1]CHO\\ [3]CH_3\end{cases}$, wurde zuerst von Lauth und Gri-

[1]) Ann. Ch. (1868) **147**, 353; (1869) **152**, 229, 239.
[2]) Ibid. (1851) **79**, 259.
[3]) Ibid. (1851) **79**, 272.
[4]) Ibid. (1869) **151**, 194.
[5]) Zeitschr. f. Ch. (1871) N. F. **7**, 126 u. 287.
[6]) Bull. soc. chim. (1877) **27**, 498.
[7]) Lauth und Grimaux Bull. soc. chim. (1867) **7**, 234. Pieper, Ann. Ch. (1869) **151**, 129. Gundelach, Bull. soc. chim. (1876) **26**, 44. Etard, Compt. rend. (1880) **90**, 535.

maux aus nicht ganz reinem und später von Gundelach aus reinem m-Tolylchlorid (§. 1990) durch einstündiges Kochen mit der berechneten Menge Bleinitrat und dem sechs- oder siebenfachen Gewicht Wasser dargestellt.

Nach einer vorläufigen Angabe von Etard entsteht derselbe Tolylaldehyd, wenn das Xylol des Steinkohlentheers, dem durch Behandlung mit Schwefelsäure das Paraxylol entzogen ist, in 15-procentiger Schwefelkohlenstofflösung mit Chlorchromsäure behandelt wird. Die Reaction verlangsamt sich, sobald das Metaxylol verbraucht ist. Man zersetzt die abgeschiedene Chlorchromsäure-Verbindung durch Wasser, zieht den Aldehyd durch Aether aus und reinigt durch Darstellung der krystallisirten Verbindung mit Natriumdisulfit. Derselbe Aldehyd ist wohl auch der von Pieper durch Behandlung des aus Xylolchlorid (m-Tolylchlorid) bereiteten Tritolylamins mit Brom und Wasser erhaltene Körper. Gundelach beschreibt den unter Anwendung von reinem Metatolylchlorid gewonnenen, mit Hilfe der Doppelverbindung mit saurem schwefligsaurem Natrium und Destillation mit Wasserdampf gereinigten m-Tolylaldehyd als eine bei 199° (uncorr.) siedende Flüssigkeit, die einen deutlichen Bittermandelöl-Geruch zeigt, fast unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether ist und bei 0° das spec. Gew. 1,037, bei 22° 1,024 besitzt. Schon der Sauerstoff der Luft verwandelt den Aldehyd leicht in Iso- oder m-Toluylsäure, rascher noch ist die Oxydation bei Anwendung von Salpetersäure. Bei der Behandlung der alkoholischen Lösung des Aldehyds mit Zink und Salzsäure scheint sich ein den Hydrobenzoïnen analoger Körper zu bilden.

p-Tolylaldehyd: $C_6H_4\begin{cases}[1]CHO\\ [4]CH_3\end{cases}$, entsteht nach Cannizzaro[1]) bei der Destillation eines Gemenges der Kalksalze der aus Cymol dargestellten p-Toluylsäure und Ameisensäure. Dieser Aldehyd bildet eine pfefferartig riechende Flüssigkeit, die constant bei 204° siedet und sich mit saurem, schwefligsaurem Natrium zu einer gut krystallisirenden Verbindung vereinigt. Bei Behandlung mit alkoholischem Kali erzeugt er p-Tolylalkohol (§. 1990) und p-Toluylsäure.

α-Tolylaldehyd, Phenylacetaldehyd[2]): $C_6H_5.CH_2.CHO$, wurde wie der p-Tolylaldehyd von Cannizzaro durch Destillation eines Gemenges von phenylessigsaurem und ameisensaurem Kalk dargestellt. Er entsteht auch beim Erhitzen der Phenyloxyacrylsäure und der Phenyl-α-oxypropionsäure mit verdünnter Schwefelsäure. Das durch Destillation der Phenyloxyacrylsäure mit verdünnter Schwefelsäure entstehende Oel hatte Glaser als Oxystyrol bezeichnet; Baeyer erkannte seine Identität mit Phenylacetaldehyd. Die Phenyl-α-oxypropionsäure liefert, nach Erlenmeyer's Versuchen, Phenylacetaldehyd, wenn sie mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° erhitzt wird; erwärmt man längere Zeit auf 200°, so wird Kohlenoxyd und schweflige

---

[1]) Ann. Ch. (1862) **124**, 254.

[2]) Cannizzaro, ibid. (1861) **119**, 254; (1862) **124**, 253. Glaser, ibid. (1868) **147**, 98. Baeyer, Berl. Ber. (1880) **13**, 306. Erlenmeyer, ibid. (1880) **13**, 304.

Säure gebildet und es entsteht ein in seidenglänzenden Blättchen krystallisirendes Condensationsproduct von der Formel: $C_{24}H_{20}O_2$.

Der Phenylacetaldehyd bildet mit saurem schwefligsaurem Natrium eine aus wässrigem Alkohol gut krystallisirende Verbindung und liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure statt α-Toluylsäure Benzoësäure und Nitrobenzoësäure. Da indess der entsprechende α-Tolylalkohol (§. 1991) durch vorsichtige Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure in α-Toluylsäure (Phenylessigsäure) übergeht unter Verbreitung des Geruches nach α-Tolylaldehyd, so lässt sich letzterer Körper zweifellos unter geeigneten Bedingungen zu Phenylessigsäure oxydiren. Radziszewski beschreibt den α-Tolylaldehyd als eine bei 205—207° meist ohne Zersetzung siedende farblose, ölige Flüssigkeit von 1,085 spec. Gew. und einem durchdringenden Geruch. Er reducirt Silbersalze und bildet mit saurem schwefligsaurem Natrium eine aus verdünntem Alkohol in Blättchen krystallisirende Verbindung von der Formel: $C_8H_8O.NaHSO_3 + H_2O$. Bei der Reduction mit Natriumamalgam geht der Phenylacetaldehyd in Phenyläthylalkohol (§. 1991) über.

2014. Cuminaldehyd, Cuminol[1]): $C_{10}H_{12}O = C_6H_4\begin{cases}[1]CHO\\ [4]C_3H_7\end{cases}$. Der Cuminaldehyd ist der einzige mit Sicherheit bekannte aromatische Aldehyd von der empirischen Formel: $C_{10}H_{12}O$, er entspricht dem Cuminalkohol einerseits und der Cuminsäure andrerseits. Was seine Constitution angeht, so ergiebt sich die Grenze, bis zu der dieselbe erkannt ist, aus den beim Cuminalkohol (§. 1993) angestellten Betrachtungen. Er wurde 1841 von Gerhardt und Cahours im Römisch-Kümmelöl, dem ätherischen Oele von Cuminum cyminum entdeckt. Nach Trapp ist er auch im flüchtigen Oele aus dem Samen des Wasserschierlings (Cicuta virosa) enthalten. Seine künstliche Bildung aus Cymol wurde 1880 von Etard aufgefunden.

Zur Darstellung des Cuminaldehyds aus Römisch-Kümmelöl unterwirft man das Oel der Destillation und sammelt den bis 200° übergehenden, wesentlich aus Cymol (§. 1617) bestehenden Theil für sich auf. Statt aus dem höher siedenden Theile den Cuminaldehyd durch fractionirte Destillation abzuscheiden, wobei unter Sauerstoffaufnahme leicht Verharzung stattfindet, schüttelt man zweckmässiger mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt ab, wäscht das körnig krystallinische Doppelsulfit mit Aether und zerlegt es dann durch Erwärmen mit Wasser und kohlensaurem Kalium. Der sich als Oel abscheidende Aldehyd wird entweder mit Wasserdämpfen überdestillirt oder abgehoben, getrocknet und rectificirt.

---

[1]) Gerhardt und Cahours, Ann. Chim. Phys. (1841) [3] **1**, 60. Ann. Ch. (1841) **38**, 67. Cahours, ibid. (1849) **70**, 44. Bertagnini, ibid. (1853) **85**, 275. Chiozza, Ann. Chim. Phys. (1853) [3] **39**, 216. Kraut, Ann. Ch. (1854) **92**, 66. Siveking, ibid. (1858) **106**, 257. Trapp, ibid. (1858) **108**, 386. Church, ibid. (1863) **128**, 299. Buliginsky und Erlenmeyer, ibid. (1866) **140**, 137. Louguinine, Compt. rend. (1867) **64**, 785. Richard Meyer, Berl. Ber. (1877) **10**, 149, 1274 Corr. Richard Meyer und Rosicki, ibid. (1878) **11**, 1790. Lippmann und Strecker ibid. (1879) **12**, 76. Etard, Compt. rend. (1880) **90**, 535.

Von hohem Interesse ist die in neuester Zeit von Etard[1]) aufgefundene Bildungsweise von Cuminaldehyd aus Cymol durch Vermittlung von Chlorchromsäure. Wendet man das Cymol und die Chlorchromsäure in 10-procentiger Schwefelkohlenstofflösung und genau im Verhältniss von 1 Mol. Cymol auf 2 Mol. Chlorchromsäure an, so entsteht unter starker Erhitzung ein chocoladebrauner, körnig krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung: $C_{10}H_{14}.2CrO_2Cl_2$. Dieser wird durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und durch Wasser zerlegt. Man zieht dann mit Aether aus, verjagt den Aether und unterwirft das rückständige gelbe Oel der Destillation, wobei bei 223° Cuminaldehyd überdestillirt, der alle Eigenschaften des aus Römisch-Kümmelöl dargestellten besitzt. 150 gr. Cymol lieferten 140 gr. reinen Cuminaldehyd.

Mässigt man die Einwirkung der Chlorchromsäure auf das in Schwefelkohlenstoff gelöste Cymol durch starke Abkühlung und verfährt man im Uebrigen, wie oben angegeben, so erhält man ein Oel, welches ebenfalls mit saurem schwefligsaurem Kali eine krystallisirte Verbindung liefert. Aus dieser wird aber durch Zersetzung mit Soda nnd Destillation mit Wasser nicht Cuminaldehyd, sondern ein fester, bei 80° schmelzender krystallinischer Körper, der dem Kampher ähnlich sieht und wie dieser auf Wasser rotirt. Die Verbindung hat die Zusammensetzung: $C_{10}H_{12}O.H_2O$; sie verliert beim Erhitzen Wasser und bleibt dann flüssig. Etard bezeichnet diese Substanz, über welche er weitere Versuche in Aussicht stellt, als Isocuminaldehyd und scheint geneigt in ihr Normalpropyl anzunehmen.

Der Cuminaldehyd ist ein farbloses Oel; er riecht stark nach Kümmel und schmeckt brennend. Die Angaben über seinen Siedepunkt differiren etwas von einander, während Richard Meyer in Uebereinstimmung mit älteren Bestimmungen bei 704,5 mm als Siedepunkt 228° corr. 236°,5 angiebt, fanden Lippmann und Strecker 217° corr. 222°. Das spec. Gew. bei 13° beträgt 0,975.

Das Cuminol oxydirt sich leicht und liefert dabei zunächst Cuminsäure, diese Oxydation erfolgt langsam schon durch den Sauerstoff der Luft; sie wird von Chlor bei Anwesenheit von Wasser bewirkt, ebenso von Kaliumpermanganat in verdünnter Lösung, in letzterem Fall entsteht bei Verwendung berechneter Mengen des Oxydationsmittels fast quantitativ Cuminsäure. Rauchende Salpetersäure erzeugt, wenn alle Erhitzung vermieden wird, ebenfalls Cuminsäure, beim Erhitzen wird selbst durch verdünnte Salpetersäure Nitrocuminsäure gebildet, während bei Anwendung eines kalt gehaltenen Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure Nitrocuminol entsteht. Durch Chromsäure oder saures chromsaures Kalium und Schwefelsäure bildet sich anfangs Cuminsäure, später Terephtalsäure (die frühere Insolinsäure) (Hofmann, Buliginsky und Erlenmeyer), also stehen die beiden Seitenketten im Cuminol in der [1, 4]- oder Para-Stellung.

Tropft man Cuminol auf schmelzendes Kali, so wird unter Wasserstoffentwicklung cuminsaures Kalium gebildet. Stellt man Cuminaldehyd mit einer alkoholischen Kalilösung zusammen, so entsteht cuminsaures Kalium

---

[1]) Etard, Compt. rend. (1878) **87**, 989; (1880) **90**, 534; Bull. Soc. chim. (1879) **31**, 2.

neben Cuminalkohol. Die Angabe von Kraut, dass sich bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Cuminaldehyd neben Cuminalkohol (§. 1993) gleichzeitig Cymol bildet, ist von Richard Meyer als unrichtig erkannt. Das Cymol muss bereits in dem Cuminol Krauts vor der Reaction enthalten gewesen sein.

Leitet man Cuminol über erhitzten Zinkstaub, so entsteht ein bei 165° siedender Kohlenwasserstoff (Richard Meyer). Beim Destilliren des Cuminols mit Zinkstaub soll sich nach einer Angabe von Louguinine Cymol bilden.

Chlor und Brom erzeugen mit Cuminaldehyd Producte, welche Gerhardt und Cahours für Substitutionsproducte ansahen, die aber wohl nichts anderes sind als Cumoylchlorid oder Cumoylbromid in unreinem Zustand. Phosphorsuperchlorid bildet Cumylenchlorid; Schwefelammonium eine noch nicht näher untersuchte schwefelhaltige Verbindung (Cahours). Durch Einwirkung von Kalium entsteht nach Gerhardt und Cahours und nach Chiozza gallertartiges Cuminolkalium: $C_{10}H_{11}KO$, welches mit Wasser Cuminaldehyd regenerirt und nach Chiozza bei Einwirkung von Cumoylchlorid: $C_{10}H_{11}O.Cl$, das Radical Cumoyl: $(C_{10}H_{11}O)_2$, erzeugt. Nach Church ist die Einwirkung des Kaliums eine weit complicirtere.

Behandelt man Cuminaldehyd im geschlossenen Rohr bei 120—130° mit verdünntem Alkohol, Blausäure und Salzsäure, so erleidet er eine analoge Umwandlung wie der Benzaldehyd; während der letztere in Mandelsäure (Phenylglycolsäure) übergeht, liefert der Cuminaldehyd die Propylphenylglycolsäure. Bei der Reduction von Cuminol in salzsaurer alkoholischer Lösung mit Zinkstaub bilden sich kleine Mengen eines Körpers, der wahrscheinlich das einem Hydrobenzoïn entsprechende Hydrocuminoïn ist und erst im Anschluss an das Hydrobenzoïn abgehandelt wird. Die Perkin'sche Synthese ungesättigter aromatischer Säuren aus aromatischen Aldehyden, dem Anhydrid einer gesättigten Fettsäure und dem Natriumsalz derselben oder einer anderen gesättigten Fettsäure wurde auch mit Anwendung des Cuminols durchgeführt, das nächst dem Benzaldehyd vorläufig der am einfachsten zu beschaffende aromatische Aldehyd ist. Durch Erhitzen von Cuminol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, resp. Propionsäureanhydrid und Natriumacetat, resp. Buttersäureanhydrid und Natriumbutyrat erhielt Perkin die Cumenylacrylsäure (p-Propyl-zimmtsäure), resp. die Cumenylcrotonsäure, resp. die Cumenylangelicasäure, die im Anschluss an die Zimmtsäure beschrieben werden sollen. Aus Cuminaldehyd, Isobuttersäureanhydrid und isobuttersaurem Natrium entstand Cumenylcrotonsäure. Behandelt man Cuminol mit Dimethylanilin und Chlorzink, so erfolgt ein analoger Condensationsvorgang, wie er unter diesen Umständen beim Benzaldehyd beobachtet wird, es entsteht ein Körper, den man als Tetramethyldiamido-di-phenyl-p-propylphenylmethan bezeichnen kann, und welcher der Leukobase des sog. Malachitgrüns analog constituirt ist.

Verbindungen des Cuminaldehyds. Der Cuminaldehyd erzeugt mit trockenem Ammoniakgas ein krystallisirbares, nicht näher untersuchtes Product (Gerhardt und Cahours). Er vereinigt sich leicht mit den sauren

Sulfiten des Ammoniaks, Kaliums und Natriums zu krystallisirten Verbindungen, z. B.: $C_{10}H_{12}O.SO_3HNa + H_2O$.

Cumylenchlorid, Chlorocumol[1]): $C_{10}H_{12}Cl_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CHCl_2\\ [4]C_3H_7\end{cases}$. Diese dem Benzylenchlorid (§. 1999) homologe Verbindung wurde von Cahours durch Destillation von Cuminaldehyd mit Phosphorsuperchlorid erhalten; sie siedet bei 255—260°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140—150°, beim Erhitzen mit Wasser und Silberoxyd etc. regenerirt sie Cuminaldehyd.

Die Darstellung des Aethyläthers des zweiwerthigen Cumylenalkohols: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}\\ [4]C_3H_7\end{cases}$ ist von Sieveking vergeblich versucht worden. Säureäther dieses Alkohols dagegen konnten dargestellt werden. Den krystallisirbaren Essigsäure-Cumylenäther erhielt Sieveking durch Einwirkung von Cumylenchlorid auf essigsaures Silber. Der Benzoësäure-Cumylenäther wurde in entsprechender Weise von Tüttscheff dargestellt; er bildet glänzende Nadeln, die bei 88° schmelzen.

Nitrocuminol: $C_6H_3(NO_2)\begin{cases}[1]CHO\\ [4]C_3H_7\end{cases}$, entsteht unter energischer Reaction beim Eintragen von reinem Cuminaldehyd in die zwanzigfache Menge eines Gemisches von zwei Theilen Schwefelsäure und einem Theil Salpetersäure (E. Lippmann und W. Strecker[2]). Die Reactionsmasse wird in Wasser geschüttet und mit Sodalösung gewaschen. Die so erhaltene, mit Oel durchtränkte Krystallmasse wird durch Waschen mit Alkohol von dem Oele (wahrscheinlich ein isomerer Nitrocuminaldehyd) getrennt und der krystallisirten Doppelverbindung mit schwefligsaurem Natrium der Rest des Oeles durch Aether entzogen. Das Nitrocuminol bildet schwefelgelbe, bei 54° schmelzende, wahrscheinlich zweifach schiefprismatische Krystalle (Ditscheiner). Einmal geschmolzen verharrt es längere Zeit in dem Zustand der Ueberschmelzung und wird erst beim Berühren mit einem Glasstab plötzlich wieder fest. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure geht es in dieselbe Nitrocuminsäure über, die beim Nitriren von Cuminsäure mit rauchender Salpetersäure erhalten wird.

Gegen Säureamide verhält sich der Cuminaldehyd analog wie der Benzaldehyd.

Cumylendiacetimid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH<^{NHC_2H_3O}_{NHC_2H_3O}\\ [4]C_3H_7\end{cases}$, bildet sich in geringer Menge neben viel Harz, wenn man Cuminaldehyd und Acetamid im Verhältniss von einem Molecül auf zwei Molecüle am Rückflusskühler mehrere Stunden auf 170—180° erhitzt. Der in kochendem Wasser und Alkohol

---

[1]) Cahours, Ann. Ch. (1849) **70**, 44. Sieveking, ibid. (1858) **106**, 258. Tüttscheff, J. pr. Ch. (1858) **75**, 370.

[2]) Berl. Ber. (1879) **12**, 76.

leicht, in Aether schwieriger und in kaltem Wasser schwer lösliche Körper bildet aus Wasser umkrystallisirt ein Haufwerk seideglänzender, weisser Nadeln, die bei 212° schmelzen und sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure unter Regeneration des Cuminaldehydes zersetzen (Raab[1]).

Das Cumylendibenzimid wird im Anschluss an das Benzamid erwähnt werden.

Einbasische aromatische Säuren: $C_nH_{2n-8}O_2$.

Allgemeine Betrachtungen.

[Bearbeitet von Aug. Kekulé.]

Die Beziehungen der einbasischen aromatischen Säuren zu den ihnen nahestehenden Körpern, also zunächst zu den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, zu den aromatischen Alkoholen (§§. 1963—1994), den aromatischen Aldehyden (§§. 1995—2014) und dann weiter zu all' den Verbindungen, die, wie die einbasischen aromatischen Säuren selbst, als Triderivate der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe betrachtet werden können, sind schon mehrfach erörtert worden. Es wurde §. 1960 hervorgehoben, dass in allen in die Gruppe der Triderivate gehörigen Substanzen ein Kohlenstoffatom der Seitenkette des aromatischen Kohlenwasserstoffs, und zwar das diese Seitenkette abschliessende Kohlenstoffatom durch drei Verwandtschaften an andere Elemente als Wasserstoff gebunden ist. Da die Säuren selbst die bei weitem wichtigsten Körper aus der Gruppe der Triderivate sind, so werden meistens alle andern in diese Gruppe gehörigen Substanzen auf sie bezogen. 2015.

Constitution. Die den sauren Charakter bedingende Carboxylgruppe: CO_2H, kann nun entweder direct an ein Kohlenstoffatom des Benzolkerns gebunden sein, oder sie kann eine aus mehreren Kohlenstoffatomen bestehende Seitenkette abschliessen. Eine solche saure Seitenkette kann entweder allein vorhanden sein, oder es können ausser ihr noch weitere nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Seitenketten von der Form: C_nH_{2n+1}, mit dem Benzolkern in Bindung stehen.

Die einbasischen aromatischen Säuren sind also theils Monoderivate, theils Di- oder Triderivate etc. des Benzols. Sie können alle als Oxydationsproducte entsprechender Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe angesehen werden, und man kann sich von ihrer Constitution auch in der Art ausnehmend leicht Rechenschaft geben, dass man in all' den zahlreichen Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe eine CH_3-Gruppe sich in eine CO_2H-Gruppe umgewandelt denkt.

[1]) Berl. Ber. (1875) 8, 1148; (1877) 10, 52.

Während diese Auffassung, welche dem in diesem Werk befolgten System entspricht, die einbasischen aromatischen Säuren als Oxydationsderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe von gleich viel Kohlenstoffatomen auffasst, kann man dieselben Säuren auch auf aromatische Kohlenwasserstoffe beziehen, die ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten. Man kann sie auffassen als aromatische Kohlenwasserstoffe, in welchen ein Atom Wasserstoff durch Carboxyl: CO_2H, ersetzt ist. Sie erscheinen dann gewissermassen als Carboxyl-Substitutionsproducte der um 1 C-Atom ärmeren aromatischen Kohlenwasserstoffe; eine Auffassung, welche namentlich für das Verständniss der Isomerieen derjenigen aromatischen Säuren, in welchen die Carboxylgruppe direct mit dem Benzolkern in Bindung steht, gewisse Vortheile bietet, weil sie die einbasischen Säuren direct vergleichbar macht mit den eigentlichen Substitutionsproducten und mit allen ähnlichen Abkömmlingen der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Homologie. Aus dem Mitgetheilten ist schon ersichtlich, dass es bei den einbasischen aromatischen Säuren, wie bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen selbst, verschiedene Arten von Homologie giebt. Es kann nämlich entweder eine Verlängerung der sauren Seitenkette, oder eine Vermehrung der Seitenketten, oder endlich eine Verlängerung der als Seitenketten vorhandenen Alkoholradicale stattfinden.

Durch Verlängerung der sauren Seitenkette sind beispielsweise die folgenden Säuren homolog:

$C_6H_5.CO_2H$ . . . . . Phenyl-ameisensäure (Benzoësäure).

$C_6H_5.CH_2.CO_2H$ . . . Phenyl-essigsäure (α-Toluylsäure).

$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$ . . Phenyl-propionsäure (Hydrozimmtsäure) etc.

Eine Vermehrung der Seitenketten veranlasst die Homologie bei beispielsweise folgenden Säuren:

$C_6H_5.CO_2H$ . . . . Phenyl-ameisensäure (Benzoësäure).

$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$ . . . . Methylphenyl-ameisensäure (Toluylsäure).

$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CO_2H\end{cases}$ . . . . Dimethylphenyl-ameisensäure (Xylylsäure).

$C_6H_2\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\\CO_2H\end{cases}$ . . . . Trimethylphenyl-ameisensäure (Durylsäure).

Auf Verlängerung einer aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Seitenkette beruht die Homologie bei beispielsweise folgenden Säuren:

$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$ . . . Methylphenyl-ameisensäure.

$C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\CO_2H\end{cases}$ . . . Aethylphenyl-ameisensäure.

$C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\CO_2H\end{cases}$ . . . Propylphenyl-ameisensäure.

2016. Isomerie. Die zahlreichen Isomerieen der einbasischen aromatischen Säuren sind sämmtlich sehr leicht verständlich. Einzelne Arten der Isomerie ergeben sich direct aus dem eben Mitgetheilten; man sieht leicht, dass eine Vermehrung der Seitenketten in Bezug auf Zusammensetzung denselben Effect hervorbringen kann, wie die Verlängerung einer vorhandenen, mag nun diese Verlängerung in der sauren Seitenkette, oder in einem als Seitenkette mit dem Benzolkern verbundenen Alkoholradical stattfinden; und weiter, dass die Verlängerung eines solchen Alkoholradicals für die Gesammtzusammensetzung gleichwerthig ist mit der Verlängerung der sauren Seitenkette. Eine derartige Betrachtung zeigt leicht, dass:

$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$	isomer mit	$C_6H_5.CH_2.CO_2H$;
Methylphenyl-ameisensäure (Toluylsäure)		Phenyl-essigsäure (α-Toluylsäure).

und dass die den folgenden vier Formeln entsprechenden Säuren isomer sind:

$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CO_2H\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}CH_2.CH_3\\CO_2H\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2.CO_2H\end{cases}$	$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$
Dimethylphenyl-ameisensäure	Aethylphenyl-ameisensäure	Methylphenyl-essigsäure	Phenyl-propionsäure.

Zu diesen Isomerieen treten dann weiter noch folgende:

Eine Verschiedenheit der Constitution der sauren Seitenkette kann, sobald dieselbe drei oder mehr Kohlenstoffatome enthält, eine Isomerie der resultirenden aromatischen Säure veranlassen, z. B.:

$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$	und	$C_6H_5.CH<^{CH_3}_{CO_2H}$
Phenyl-propionsäure (β-Phenyl-propionsäure)		Iso-phenyl-propionsäure (α-Phenyl-propionsäure).

Ebenso kann verschiedene Structur einer Kohlenwasserstoff-Seitenkette von mindestens drei Kohlenstoffatomen die Isomerie der betreffenden aromatischen Säuren veranlassen; z. B.:

$C_6H_4\begin{cases}CH_2.CH_2.CH_3\\CO_2H\end{cases}$	und	$C_6H_4\begin{cases}CH<^{CH_3}_{CH_3}\\CO_2H\end{cases}$
Normalpropylphenyl-ameisensäure		Isopropylphenyl-ameisensäure.

Endlich wird die Zahl der Isomerieen unter den einbasischen aromatischen Säuren dadurch noch beträchtlich erhöht, dass für diejenigen aromatischen Säuren, welche als Diderivate oder als Polyderivate des Benzols erscheinen, so viele durch Ortsisomerie verschiedene Modificationen existiren können,

als für die betreffende Kategorie von Benzolderivaten überhaupt denkbar sind (§. 1602). Für die Diderivate des Benzols sind stets drei Modificationen möglich; für diejenigen aromatischen Säuren, die als Triderivate des Benzols erscheinen, giebt es sechs Modificationen, wenn die beiden Kohlenwasserstoff-Seitenketten gleich, zehn, wenn sie ungleich sind, etc.

Ein klares Verständniss der Isomerieen der aromatischen Säuren lässt sich auch so gewinnen, dass man die complicirteren Säuren der Reihe von den einfacheren, also schliesslich alle von dem ersten Glied der homologen Reihe, von der Benzoësäure, ableitet, indem man schrittweise Wasserstoffatome des Benzolrestes sich durch CH_3-Gruppen ersetzt oder indem man sich CH_2-Gruppen zwischen den Benzolkern und schon vorhandene Seitenketten eingeschaltet denkt.

Zu einer leichten Uebersicht der Isomerieen der einbasischen aromatischen Säuren gelangt man ferner, indem man von den isomeren Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe ausgeht und die aromatischen Säuren auf diese Kohlenwasserstoffe bezieht. Dabei kann man in zweierlei Weise verfahren. Man kann sich vorstellen, die endständige CH_3-Gruppe irgend einer Seitenkette werde in die Carboxylgruppe umgewandelt. Dabei ist selbstverständlich die Isomerie und namentlich die Ortsisomerie dieser Kohlenwasserstoffe zu berücksichtigen und es ist weiter, wenn der Kohlenwasserstoff drei oder mehr gleiche, oder wenn er zwei oder mehr ungleiche Kohlenwasserstoff-Seitenketten enthält, darauf Rücksicht zu nehmen, ob die in die Carboxylgruppe übergehende CH_3-Gruppe der einen oder der anderen Kohlenwasserstoff-Seitenkette zugehört. Man kann andererseits, der oben schon angedeuteten Auffassung entsprechend, die aromatischen Säuren als Carboxylderivate der um 1 C-Atom ärmeren aromatischen Kohlenwasserstoffe auffassen. Man sieht dann leicht, dass sich von jedem aromatischen Kohlenwasserstoff ebenso viel und ebenso constituirte um 1 C-Atom reichere Säuren ableiten, als der betreffende Kohlenwasserstoff Mono-Substitutionsproducte zu erzeugen vermag.

Für das volle Verständniss der Isomerieen derjenigen aromatischen Säuren, deren saure Seitenkette drei oder mehr Kohlenstoffatome enthält, ist es endlich zweckmässig, diese aromatischen Säuren auf einbasische Säuren aus der Reihe der fetten Säuren zu beziehen. Man vergleicht dann die aromatischen Säuren mit den Chlor- oder Brom-Substitutionsproducten der Propionsäure, der Buttersäuren etc. und betrachtet sie gewissermassen als Phenyl oder Methylphenyl etc. enthaltende Substitutionsproducte dieser Säuren. So ist leicht ersichtlich, dass es zwei Phenylpropionsäuren giebt, die den zwei Chlorpropionsäuren entsprechen; dass von der Normal-Buttersäure sich drei, von der Iso-Buttersäure sich zwei phenylhaltige Abkömmlinge herleiten.

Alle diese Isomerieverhältnisse treten deutlich in der auf den folgenden Seiten gegebenen Zusammenstellung hervor, in welcher für diejenigen aromatischen Säuren, die den vier einfachsten empirischen Formeln entsprechen, alle denkbaren Modificationen aufgeführt und gleichzeitig die dermalen bekannten Säuren angegeben sind. Für die durch Ortsisomerie verschiedenen Modificationen ist in der Tabelle nur die Anzahl angegeben. Die in erster

Linie gebrauchten Namen sind nach dem mehrfach erwähnten Princip gebildet und drücken die Constitution der betreffenden aromatischen Säuren in möglichst klarer Weise aus. Für diejenigen aromatischen Säuren, deren saure Seitenketten 3 oder 4 Kohlenstoffatome enthalten, ist die Bezeichnungsweise benutzt, welche für die Substitutionsproducte der fetten Säuren jetzt gewöhnlich gebraucht wird; die vorgesetzten griechischen Buchstaben deuten also an, mit welchem Kohlenstoffatom der fetten Säure der aromatische Rest: C_6H_5, gebunden ist, und zwar in der Art, dass der der Carboxylgruppe zunächst stehende Kohlenstoff mit α bezeichnet ist etc.

Einbasische aromatische Säuren. $C_nH_{2n-8}O_2$. 2017.

			Modificationen denkbar	Modificationen bekannt
$C_7H_6O_2$ =	$C_6H_5.CO_2H$	Phenyl-ameisensäure (Benzoësäure)	1	1
$C_8H_8O_2$ =	1) $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.$	Methylphenyl-ameisensäure (Toluylsäure)	3	3
	2) $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ . . .	Phenyl-essigsäure (α-Toluylsäure)	1	1
$C_9H_{10}O_2$ =	1) $C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.$	Dimethylphenyl-ameisensäure (Xylylsäure)	6	4
	2) $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CO_2H\end{matrix}\right.$	Aethylphenyl-ameisensäure	3	1
	3) $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2.CO_2H\end{matrix}\right.$ . . .	Methylphenyl-essigsäure	3	1
	4[a]) $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$.	β-Phenyl-propionsäure (Hydrozimmtsäure)	1	1
	4[b]) $C_6H_5.CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.$ . . .	α-Phenyl-propionsäure (Hydratropasäure)	1	1
$C_{10}H_{12}O_2$ =	1) $C_6H_2\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.$	Trimethylphenyl-ameisensäure	6	3
	2) $C_6H_3\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.$	Methyläthylphenyl-ameisensäure	10	0
	3[a]) $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.$ . .	Normalpropylphenyl-ameisensäure	3	1
	3[b]) $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.\\CO_2H\end{matrix}\right.$	Isopropylphenyl-ameisensäure	3	1

	Formel		Name	Modificationen denkbar	Modificationen bekannt
IV. $C_{10}H_{12}O_2$ =	4)	$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_2.CO_2H\end{cases}$ . . .	Dimethylphenyl-essigsäure	6	0
	5)	$C_6H_4\begin{cases}CH_2.CH_3\\CH_2.CO_2H\end{cases}$ . . .	Aethylphenyl-essigsäure	3	0
	6a)	$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2.CH_2.CO_2H\end{cases}$ . .	β-Methylphenyl-propionsäure	3	0
	6b)	$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}\end{cases}$ . . .	α-Methylphenyl-propionsäure	3	0
	7a)	$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$	γ-Phenyl-normalbuttersäure	1	1
	7b)	$C_6H_5.CH\begin{cases}CH_3\\CH_2.CO_2H\end{cases}$ . .	β-Phenyl-normalbuttersäure	1	0
	7c)	$C_6H_5.CH\begin{cases}CH_2.CH_3\\CO_2H\end{cases}$ . .	α-Phenyl-normalbuttersäure	1	0
	7d)	$C_6H_5.CH_2.CH\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$.	β-Phenyl-isobuttersäure	1	1
	7e)	$C_6H_5.C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CO_2H\end{cases}$	α-Phenyl-isobuttersäure	1	[illegible]

Diese Zusammenstellung zeigt, dass es nur eine Säure von der Formel $C_7H_6O_2$ giebt; sie lehrt weiter, dass die vier denkbaren Modificationen der Säure: $C_8H_8O_2$, thatsächlich bekannt sind, während man von den 14 möglichen Modificationen der Säure: $C_9H_{10}O_2$, bis jetzt 8 kennt. Für Säuren von der empirischen Formel: $C_{10}H_{12}O_2$, deutet die Theorie die Existenz von nicht weniger als 42 Modificationen an, von welchen dermalen 7 mit einiger Sicherheit bekannt sind. Für die in der homologen Reihe folgenden Säuren wird die Anzahl der denkbaren Isomerieen natürlich noch beträchtlich grösser, aber man kennt bis jetzt nur 4 Säuren von der Zusammensetzung: $C_{11}H_{14}O_2$ und nur eine von der Formel: $C_{12}H_{16}O_2$. Ausserdem sind noch einige Benzyläther von Säuren dieser Reihe dargestellt worden, aber es ist bis jetzt, der Beständigkeit dieser Aether wegen, nicht gelungen die Säuren selbst zu isoliren.

2016. **Chemischer Charakter und Metamorphosen.**

Ueber den chemischen Charakter und die Metamorphosen der einbasischen aromatischen Säuren und der übrigen Triderivate der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe ist § 1960 schon Einiges mitgetheilt worden. Fasst man das dort Gesagte von etwas anderem Gesichtspunkt aus zusammen und berücksichtigt man gleichzeitig das, was in § 2015 über die Constitution der einbasischen aromatischen Säuren angegeben wurde, so sieht man leicht, dass die Metamorphosen, welche die einbasischen aromatischen Säuren zu erfahren

im Stande sind, in vier wesentlich verschiedene Kategorien gebracht werden können.

Zwei Arten von Metamorphosen sind für alle einbasischen aromatischen Säuren, die beiden andern nur für gewisse Klassen solcher Säuren möglich.

Alle einbasischen aromatischen Säuren enthalten die Carboxylgruppe: CO_2H; in allen ist ein Benzolrest: C_6H_{6-n}, enthalten. Es ist also klar, dass alle einbasischen aromatischen Säuren einerseits durch Veränderungen in der Carboxylgruppe und andrerseits durch Veränderungen im Benzolrest in ihnen nahe stehende Umwandlungsproducte übergeführt werden können.

Bei einer gewissen Klasse aromatischer Säuren steht nun die Carboxylgruppe nicht in directer Bindung mit dem Benzolrest; die saure Seitenkette enthält vielmehr zwei oder mehr Kohlenstoffatome. Derartige Säuren können eine weitere Art von Umwandlung erfahren, indem an den Zwischengliedern, welche die Carboxylgruppe mit dem Benzolrest verknüpfen, gewisse Aenderungen stattfinden.

Bei einer anderen Klasse einbasischer aromatischer Säuren sind ausser der sauren Seitenkette noch andere nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Seitenketten von der Zusammensetzung der Radicale der einwerthigen Fett-alkohole vorhanden. Für solche aromatische Säuren ist eine vierte Art von Metamorphosen möglich; es kann nämlich in einer solchen aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Seitenkette eine Veränderung stattfinden.

I. Metamorphosen durch Veränderung der Carboxylgruppe.

Alle diese Metamorphosen ergeben sich leicht aus der Constitution der Carboxylgruppe.

$$.CO_2H \quad = \quad .CO.OH \quad = \quad -C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!=O\\ \diagdown O-H\end{matrix}$$

Man sieht direct, dass es drei verschiedene Arten solcher Metamorphosen giebt. Es wird entweder nur der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt, die dann, wie dieses Wasserstoffatom, durch Vermittlung von Sauerstoff mit dem Kohlenstoff in Bindung stehen. Oder die Hydroxylgruppe: OH, wird entzogen und durch andere Atome oder Gruppen vertreten, so dass diese direct mit dem Kohlenstoff der Carboxylgruppe in Bindung treten. Oder endlich der durch zwei Verwandtschaften mit dem Kohlenstoff gebundene Sauerstoff wird weggenommen und es treten andere Atome oder Gruppen an seine Stelle.

1) Derivate durch Vertretung des Wasserstoffs.

Das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe ist leicht durch Metalle oder Alkoholradicale ersetzbar. So entstehen die Salze und die Aetherarten der aromatischen Säuren. Da die aromatischen Säuren von der Formel: $C_nH_{2n-8}O_2$, eine Carboxylgruppe, also ein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom enthalten, sind sie einbasische Säuren, und ihre Salze und Aether entsprechen vollständig den analogen Verbindungen der einbasischen fetten Säuren aus der Reihe der Essigsäure.

Da man auf den Umstand, dass die in Rede stehenden Substanzen einbasische Säuren sind, wesentlich Werth legt, so kann man sagen, die Carboxylgruppe bedinge den chemischen Charakter oder die Function dieser Körper.

2) Derivate durch Vertretung der Hydroxylgruppe.

Der Wasserrest der einbasischen aromatischen Säuren kann durch Cl, Br oder J, durch den Schwefelwasserstoffrest: SH, oder durch den Ammoniakrest: NH_2, ersetzt werden, dessen Wasserstoffatome dann wieder der Vertretung durch Atome oder Atomgruppen fähig sind. Die so entstehenden Abkömmlinge der einbasischen aromatischen Säuren: Chloride, Bromide, Jodide, Thiosäuren, Amide etc. zeigen in Zusammensetzung, Bildungsweise und Verhalten eine vollständige Analogie mit entsprechenden Derivaten der einbasischen fetten Säuren. Man hat beispielsweise:

Benzoësäure . .	$C_6H_5.CO.OH$	analog mit:	$CH_3.CO.OH$	Essigsäure
Benzoylchlorid . .	$C_6H_5.CO.Cl$	„ „ :	$CH_3.CO.Cl$	Acetylchlorid
Thiobenzoësäure .	$C_6H_5.CO.SH$	„ „ :	$CH_3.CO.SH$	Thiacetsäure
Benzamid . . .	$C_6H_5.CO.NH_2$	„ „ :	$CH_3.CO.NH_2$	Acetamid.

In allen derartigen Abkömmlingen der einbasischen aromatischen Säuren kann man einwerthige sauerstoffhaltige Radicale annehmen; z. B. in den eben aufgeführten Derivaten der Benzoësäure das einwerthige Radical Benzoyl: $C_6H_5.CO$. Die Säuren selbst erscheinen als Verbindungen solcher Radicale mit dem Wasserrest: OH; sie können also, bei typischer Auffassung, betrachtet werden als Wasser, in welchem ein Wasserstoffatom durch ein solches einwerthiges Radical ersetzt ist. Die Derivate der einbasischen aromatischen Säuren sind Verbindungen derselben Radicale mit gewissen Atomen oder Atomgruppen; bei typischer Auffassung erscheinen sie als Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak etc., in welchen immer ein Wasserstoffatom durch ein einwerthiges Säureradical vertreten ist.

Die Bildungsweisen und auch die Umwandlungen derartiger Säurederivate können entweder in der Art aufgefasst werden, dass man annimmt, der Rest der aromatischen Säure bleibe, aber die mit ihm verbundenen Atome oder Atomgruppen würden gegen andere Atome oder Atomgruppen ausgetauscht; oder man kann annehmen, das einwerthige Säureradical werde durch doppelten Austausch von einer Verbindung in die andere übertragen.

Die zuletzt erwähnte, typische Auffassung bringt einige complicirtere Abkömmlinge der aromatischen Säuren in einfachste Beziehung zu den eben erwähnten einfachen Derivaten. Sie zeigt, dass in einem Körper, der zwei vertretbare Wasserstoffatome enthält, nicht nur ein Wasserstoffatom, sondern auch beide durch Säureradicale vertretbar sind, und dass in eine Verbindung mit drei vertretbaren Wasserstoffatomen schrittweise drei einwerthige Säureradicale eingeführt werden können etc., z. B.

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5.CO\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5.CO\\C_6H_5.CO\end{matrix}\right\}O$	
Wasser	Benzoësäure	Benzoësäure-anhydrid.	
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5.CO\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5.CO\\C_6H_5.CO\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5.CO\\C_6H_5.CO\\C_6H_5.CO\end{matrix}\right\}N$
Ammoniak	Benzamid	Dibenzoylamid	Tribenzoylamid.

Dass und wie dieselben Verbindungen auch nach der zuerst gegebenen Auffassungsweise interpretirt werden können, bedarf keiner besonderen Besprechung.

Dieselbe Auffassung zeigt auch, dass in den nur durch Vertretung des Wasserstoffs in den aromatischen Säuren entstehenden Abkömmlingen ebenfalls diese einbasischen Säureradicale enthalten sind. Sie lehrt weiter, dass es eine zwar berechtigte, aber immerhin einseitige Auffassung ist, wenn man solche Abkömmlinge auf die Säure bezieht, indem man sagt, ein Wasserstoffatom der Säure sei durch Metall oder durch ein Alkoholradical ersetzt. Derartige Abkömmlinge lassen mit demselben Recht auch die umgekehrte Auffassung zu. So kann beispielsweise das Kalisalz einer einbasischen aromatischen Säure auch als Kalihydrat: KOH, aufgefasst werden, dessen Wasserstoff durch ein Säureradical ersetzt ist; ebenso ein Aethyläther als Aethylalkohol: $C_2H_5.OH$, in welchem der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch ein einwerthiges Säureradical vertreten ist.

3) Derivate durch Vertretung des Sauerstoffs in der C=OGruppe.

Abkömmlinge der einbasischen aromatischen Säuren, die an Stelle des durch zwei Valenzen an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffatoms andere Atome oder Gruppen enthalten, sind bis jetzt fast ausschliesslich für die Benzoësäure, aber für diese in grosser Anzahl und Mannigfaltigkeit dargestellt worden. Eingehendere Betrachtungen über derartige Verbindungen werden desshalb gelegentlich der Benzoësäure gegeben (§. 2070). Zur allgemeinen Charakteristik derartiger Säurederivate genügt Folgendes:

Für die	Benzoësäure	$C_6H_5.CO.OH$
kennt man nicht nur das . .	Benzoylchlorid	$C_6H_5.CO.Cl$
sondern auch das	Benzotrichlorid	$C_6H_5.CCl_3$
Man hat ausser dem . .	Benzoësäure-äthyläther	$C_6H_5.CO.O.(C_2H_5)$
auch den	Orthobenzoësäure-äthyläther .	$C_6H_5.C\left\{\begin{matrix}O(C_2H_5)\\O(C_2H_5)\\O(C_2H_5)\end{matrix}\right.$
darstellen können.		
Man kennt nicht nur die .	Thiobenzoësäure	$C_6H_5.CO.SH$
sondern auch die	Thiobenzoylsäure	$C_6H_5.CS.OH$
und die	Dithiobenzoësäure	$C_6H_5.CS.SH$

Man kennt ausser dem . .	Benzamid	$C_6H_5.CO.NH_2$
auch das	Benzonitril	$C_6H_5.C\equiv N$
und weiter das	Benz-amimid	$C_6H_5.C\begin{smallmatrix}=NH\\ -NH_2\end{smallmatrix}$

Dass in allen derartigen Derivaten der einbasischen aromatischen Säuren dreiwerthige Radicale, in den eben aufgeführten Abkömmlingen der Benzoësäure beispielsweise das dreiwerthige Radical: $C_6H_5.C$, angenommen werden können, wurde früher schon angegeben.

Nitrile der aromatischen Säuren.

Während die meisten der oben besprochenen Abkömmlinge bis jetzt nur für die Benzoësäure dargestellt worden sind, kennt man für viele aromatische Säuren diejenige Klasse solcher Derivate, die wie das oben aufgeführte Benzonitril durch drei Valenzen gebundenen Stickstoff enthalten. Diese Nitrile der einbasischen aromatischen Säuren, die den Nitrilen der einbasischen fetten Säuren entsprechen, bedürfen schon hier einer näheren Besprechung; sie bieten besonderes Interesse, weil sie die Synthese zahlreicher aromatischer Säuren ermöglichen. Sie können, wie die Nitrile aus der Klasse der Fettkörper, einerseits als Nitrile gewisser Säuren, andererseits aber als Cyanide gewisser Kohlenwasserstoffradicale aufgefasst werden und man kann sie nach zwei, diesen beiden Auffassungsweisen entsprechenden, im Princip völlig verschiedenen Methoden darstellen. Zunächst, als Nitrile, aus entsprechenden Säuren, indem man den aus diesen Säuren dargestellten Ammoniaksalzen schrittweise zwei Molecüle Wasser, oder indem man den Säureamiden ein Molecül Wasser entzieht; z. B.

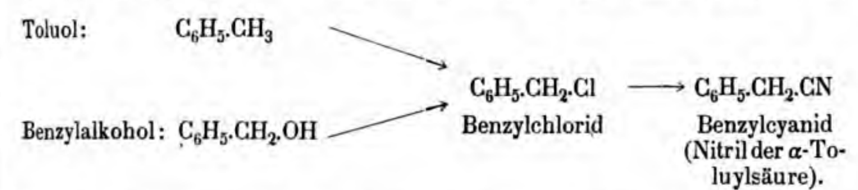
$$\underset{\text{Benzoësaures Ammoniak}}{C_6H_5.CO.OH.H_3N-2H_2O} = \underset{\text{Benzamid}}{C_6H_5.CO.NH_2-H_2O} = \underset{\text{Benzonitril;}}{C_6H_5.CN}$$

dann weiter, als Cyanide, aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, oder aus aromatischen Alkoholen. Für das Verständniss dieser letzteren Bildungsweise ist es zweckmässig, zwei Arten solcher Nitrile zu unterscheiden: diejenigen, bei welchen der an Stickstoff gebundene Kohlenstoff, also die Cyangruppe, direct an den Benzolrest gebunden ist, und andererseits diejenigen, bei denen das Cyan durch Vermittlung anderer Kohlenstoffatome mit dem Benzolrest zusammenhängt, z. B.:

$$\underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5.CN} \qquad \underset{\text{Nitril der }\alpha\text{-Toluylsäure.}}{C_6H_5.CH_2.CN}$$

Die Nitrile der zweiten Art entsprechen in jeder Hinsicht, auch in der Bildungsweise, den Nitrilen der einbasischen fetten Säuren. So wie diese als Cyanide der Radicale der einwerthigen Alkohole aus der Klasse der Fettkörper aufgefasst und als solche dargestellt werden können, so erscheinen sie als Cyanide der Radicale der einwerthigen aromatischen Alkohole. Sie können leicht aus den Chloriden oder Bromiden dieser Alkoholradicale, also aus den einwerthigen aromatischen Alkoholen und auch aus den Kohlen-

wasserstoffen der Benzolreihe dadurch erhalten werden, dass man diese Chloride oder Bromide in alkoholischer Lösung mit Cyankalium erhitzt; z. B.:



Die Nitrile der ersteren Art, also diejenigen, bei welchen die Cyangruppe direct an den Kohlenstoff des Benzolkerns gebunden ist, können durch eine derartige Reaction nicht erhalten werden, weil die ihnen entsprechenden Chlor- oder Bromsubstitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe auf Cyankalium nicht einwirken. Desshalb ist auch eine Umwandlung der Phenole in entsprechende Cyanide, also in Nitrile der um ein Atom Kohlenstoff reicheren aromatischen Säuren dermalen nicht durchführbar. Diese Nitrile lassen sich aus den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe dadurch darstellen, dass man Salze der Sulfosäuren dieser Kohlenwasserstoffe mit Cyankalium destillirt, z. B.:

Benzol . . . $C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5.SO_3H \longrightarrow C_6H_5.CN$

Benzolsulfosäure — Phenylcyanid (Benzonitril).

Beide Arten von Nitrilen erleiden übrigens bei starkem Erhitzen mit Wasser, oder beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien dieselbe Spaltung. Unter Aufnahme von 2 Molecülen Wasser liefern sie die Ammoniaksalze der zugehörigen aromatischen Säuren, resp. einbasische aromatische Säuren neben Ammoniak, z. B.:

$$C_6H_5.CN + 2H_2O = C_6H_5.CO_2H + NH_3$$

Benzonitril oder Phenylcyanid — Benzoësäure

$$C_6H_5.CH_2.CN + 2H_2O = C_6H_5.CH_2.CO_2H + NH_3$$

Nitril der α-Toluylsäure oder Benzylcyanid — α-Toluylsäure.

II. Metamorphosen durch Veränderung des Benzolrestes.

Die zweite Kategorie von Metamorphosen, welche alle einbasischen aromatischen Säuren erfahren können, beruht auf Veränderungen im Benzolrest. Die Wasserstoffatome des Benzolrestes können, wie die Wasserstoffatome des Benzols selbst und aller in früheren Abschnitten beschriebenen Benzolderivate, durch gewisse Atome oder Atomgruppen ersetzt werden. Sie sind zunächst durch Chlor, Brom oder Jod, oder auch durch den Salpetersäurerest: NO_2, vertretbar. So entstehen die eigentlichen Substitutionsproducte der aromatischen Säuren. Die Nitrogruppe der Nitrosubstitutionsproducte kann dann, auch hier, durch Reduction in die Amidgruppe: NH_2, oder in

die Azogruppe umgewandelt und es können so Amidoderivate und Azoderivate aromatischer Säuren erhalten werden. In den Amidoderivaten ist der Wasserstoff der NH_2-Gruppe dann weiter der mannigfaltigsten Vertretungen fähig. Dieselben Amidoderivate können in Diazokörper übergeführt werden. Die Wasserstoffatome des Benzolrestes sind ferner vertretbar durch den Schwefelsäurerest: SO_3H; es entstehen so Sulfosäuren, die alle mehrbasische Säuren sind, weil die Wasserstoffatome sowohl der Carboxylgruppe: CO_2H, als auch der Sulfogruppe: SO_3H, durch Metall ersetzbar sind. Aus diesen Sulfosäuren können durch Veränderungen in der SO_3H-Gruppe wieder weitere Umwandlungsproducte erhalten werden und man kann die SO_3H-Gruppe schliesslich so reduciren, dass der Schwefelwasserstoffrest: SH, entsteht und Thihydrosäuren gebildet werden.

Alle derartigen Abkömmlinge der aromatischen Säuren können als Substitutionsproducte im weiteren Sinn bezeichnet werden; sie sind im Nachfolgenden in directen Anschluss an die einzelnen Säuren besprochen.

Auch der Wasserrest: OH, kann, freilich nur in indirecter Weise, an die Stelle von Wasserstoff des Benzolrestes in aromatische Säuren eingeführt werden. Die so entstehenden Säuren können als eine Art von Substitutionsproduct, als hydroxylirte aromatische Säuren angesehen werden; sie entsprechen vollständig den oben erwähnten Thihydrosäuren. Ihrer Wichtigkeit wegen werden derartige Körper später in besonderen Abschnitten abgehandelt.

Dass aus substituirten aromatischen Säuren durch Veränderung der Carboxylgruppe alle die Abkömmlinge erhalten werden können, die oben (unter I) für die aromatischen Säuren selbst besprochen worden sind, und dass sich aus solchen Abkömmlingen der aromatischen Säuren vielfach Substitutionsproducte darstellen lassen, bedarf kaum der besonderen Erwähnung.

III. Metamorphosen durch Veränderung längerer saurer Seitenketten.

Aromatische Säuren, deren saure Seitenkette aus zwei oder mehr Kohlenstoffatomen besteht, können weitere Umwandlungen dadurch erfahren, dass einzelne an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome einer solchen Seitenkette beispielsweise durch Chlor oder durch den Wasserrest: OH, oder dass zwei solche Wasserstoffatome durch doppelt gebundenen Sauerstoff ersetzt werden (vgl. §. 1960 III.).

Enthält die saure Seitenkette drei oder mehr Kohlenstoffatome, so ist auch die §. 1960 III. besprochene Art von Metamorphose möglich; es können nämlich zwei Kohlenstoffatome in dichtere Bindung treten.

Alle durch derartige Metamorphosen von den Säuren der Benzoësäurereihe sich herleitenden Körper werden, den früher schon angedeuteten Grundsätzen entsprechend, erst in späteren Abschnitten abgehandelt.

IV. Metamorphosen durch Veränderung in Kohlenwasserstoff-Seitenketten.

Aromatische Säuren, die ausser der sauren Seitenkette noch andere nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Seitenketten enthalten, können

endlich durch Veränderung in diesen eigenthümliche Umwandlungsproducte erzeugen. Solche Seitenketten sind selbstverständlich aller der Metamorphosen fähig, die §. 1960 zusammengestellt sind. Bezieht man die so entstehenden Producte direct auf aromatische Kohlenwasserstoffe, so sieht man leicht, dass man es mit Substanzen zu thun hat, die sich von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Veränderung von mindestens zwei Seitenketten ableiten und die also bei dem hier befolgten System erst später abzuhandeln sind.

Hier muss indessen schon darauf aufmerksam gemacht werden, dass ausser der sauren Seitenkette vorhandene Kohlenwasserstoffseitenketten durch geeignete Oxydation in die Carboxylgruppe übergehen, dass also aus einbasischen aromatischen Säuren mit einer Kohlenwasserstoffseitenkette zweibasische aromatische Säuren, Benzol-Dicarbonsäuren, gebildet werden, während einbasische aromatische Säuren mit zwei Kohlenwasserstoffseitenketten zunächst zweibasische und schliesslich dreibasische aromatische Säuren, also Benzol-tricarbonsäuren, liefern.

So erzeugen beispielsweise die drei durch Ortsisomerie verschiedenen Modificationen der Toluylsäure drei, in Bezug auf die Stellung der Seitenketten ihnen entsprechende Modificationen der Benzol-dicarbonsäure:

		Methylbenzol-carbonsäure	Benzol-dicarbonsäure
		$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$
und zwar:	[1] [2]	Orthotoluylsäure	Phtalsäure
	[1] [3]	Metatoluylsäure	Isophtalsäure
	[1] [4]	Paratoluylsäure	Terephtalsäure.

Aus der dem Mesitylen (Trimethylbenzol, 1. 3. 5) entsprechenden einbasischen Mesitylensäure entsteht bei Oxydation zunächst die zweibasische Uvitinsäure und schliesslich die dreibasische Trimesinsäure:

$C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[3]CH_3\\[5]CH_3\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[3]CH_3\\[5]CO_2H\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\[3]CO_2H\\[5]CO_2H\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}[1]CO_2H\\[3]CO_2H\\[5]CO_2H\end{cases}$
Mesitylen	Mesitylensäure	Uvitinsäure	Trimesinsäure.

V. Von sonstigen Umwandlungen und Zersetzungen der einbasischen Säuren verdienen noch die folgenden hier Erwähnung.

1) In denselben Bedingungen, unter welchen aus Essigsäure Methan (Sumpfgas) entsteht, am besten beim Erhitzen von Salzen mit Alkalihydrat oder Natronkalk, bilden diejenigen aromatischen Säuren, bei welchen die Carboxylgruppe mit dem Benzolkern in directer Bindung steht, unter Abspaltung von Kohlensäure, aromatische Kohlenstoffe, z. B.:

Benzoësaures Salz $C_6H_5.CO.OK + HOK = CO_3K_2 + C_6H_6$ Benzol

Toluylsaures Salz $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO.OK\end{cases} + HOK = CO_3K_2 + C_6H_5.CH_3$ Toluol.

Von den Substitutionsproducten der aromatischen Säuren werden nur die Amidoderivate in entsprechender Weise zerlegt, indem sie amidirte Kohlenwasser-

stoffe, also beispielsweise Amidobenzol (Anilin), Amidotoluol (Toluidin) etc. liefern. Die Chlor-, Brom-, Jod- und Nitro-substitutionsproducte erleiden tiefer gehende Zersetzung und liefern gewöhnlich nicht substituirte Kohlenwasserstoffe.

2) Beim Erhitzen gewisser Salze, namentlich der Kalk- oder Barytsalze, für sich oder mit überschüssigem Aetzkalk, entstehen Ketone, z. B.:

Benzoësaures Salz $2C_6H_5.CO.OM = CO_3M_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}CO$ Di-phenylketon (Benzophenon)

α-Toluylsaures Salz $2C_6H_5.CH_2.CO.OM = CO_3M_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\C_6H_5.CH_2\end{matrix}\right\}CO$ Di-benzylketon.

3) Erhitzt man ein Salz, am besten das Kalksalz einer aromatischen Säure mit dem Salz einer fetten Säure, so wird ein gemischtes Keton gebildet, in welchem ein aromatischer und ein fetter Kohlenwasserstoffrest durch Carboxyl verknüpft sind, z. B.:

Benzoësaures Salz $C_6H_5.CO.OM$
Essigsaures Salz $C\,H_3.CO.OM$ $= CO_3M_2 + C_6H_5.CO.CH_3$ Methyl-phenyl-keton. (Acetophenon.)

4) Wird ein Salz, am besten das Kalksalz einer aromatischen Säure mit ameisensaurem Salz erhitzt, so entsteht der der aromatischen Säure entsprechende Aldehyd; z. B.:

Benzoësaures Salz $C_6H_5.CO.OM$
Ameisensaures Salz $H\,.CO.OM$ $= CO_3M_2 + C_6H_5.CO.H$ Benzaldehyd.

Man sieht leicht, dass diese vier Zersetzungen völlig denjenigen entsprechen, die früher für die Säuren aus der Reihe der einbasischen fetten Säuren mitgetheilt wurden. Von dem Mechanismus dieser Reactionen kann man sich leicht durch folgende Schemata Rechenschaft geben:

$$\begin{matrix}C_6H_5.\,CO\,.OM \\ H\,.OM\end{matrix} \qquad \begin{matrix}C_6H_5.\,CO.\,OM \\ C_6H_5.\,CO.\,OM\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH_3.\,CO.\,OM \\ C_6H_5.CO.\,OM\end{matrix} \qquad \begin{matrix}H.\,CO.\,OM \\ C_6H_5.CO.\,OM\end{matrix}$$

Die unter 2) erwähnten Ketone könnten di-aromatische Ketone genannt, die unter 3) erwähnten als fett-aromatische bezeichnet werden. Nach dem hier befolgten Klassificationsprincip werden beide Arten von Ketonen erst später abgehandelt.

5) Durch geeignete Reduction können die aromatischen Säuren und einzelne ihrer Abkömmlinge zunächst in die entsprechenden Aldehyde und dann weiter in die zugehörigen aromatischen Alkohole umgewandelt werden. Bei Reduction mit Jodwasserstoff entstehen die zugehörigen aromatischen Kohlenwasserstoffe mit gleichviel Kohlenstoffatomen, und bei energischerer Einwirkung auch Wasserstoffadditionsproducte dieser Kohlenwasserstoffe (vgl. Benzoësäure). Unter Umständen scheinen auch Wasserstoffadditionsproducte der Säuren selbst gebildet zu werden.

6) Weiter verdient hier noch erwähnt zu werden, dass aromatische Säuren, deren saure Seitenkette mehr als ein Kohlenstoffatom enthält, durch Oxydation so verändert werden, dass diese längere Seitenkette sich in die

Carboxylgruppe umwandelt. So liefert beispielsweise die Phenylessigsäure (α-Toluylsäure) und ebenso die Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure) bei der Oxydation Benzoësäure. Bei der α-Toluylsäure wird hierbei Kohlensäure, bei der Hydrozimmtsäure Essigsäure abgespalten.

7) Endlich ist einer synthetischen Reaction zu gedenken, durch welche aus den einbasischen Säuren der Benzoësäurereihe aromatische, der Brenztraubensäure ähnlich constituirte Säuren erhalten werden können, die ein Kohlenstoffatom mehr enthalten. Sie beruht darauf, dass die Cyanide der einbasischen Säureradicale in geeigneten Bedingungen das Verhalten von Nitrilen zeigen (Claisen); z. B.:

$$\underset{\text{Benzoylcyanid}}{C_6H_5.CO.CN} + 2H_2O = \underset{\text{Phenyl-glyoxylsäure}}{C_6H_5.CO.CO_2H} + NH_3$$

Bildungsweisen der einbasischen aromatischen Säuren. 2019.

1) Aus den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe können durch Oxydation zahlreiche Säuren aus der Reihe der Benzoësäure erhalten werden. Durch diese Reaction werden, jedenfalls vorzugsweise, diejenigen aromatischen Säuren gebildet, deren saure Seitenkette nur ein Kohlenstoffatom enthält, also nur aus CO_2H besteht.

Nicht nur das Methyl-benzol (Toluol), sondern auch das Aethyl-benzol und die übrigen Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, die eine aus mehreren Kohlenstoffatomen bestehende Seitenkette enthalten, erzeugen bei der Oxydation leicht Benzoësäure. Es ist bis jetzt nicht gelungen, aus einem Kohlenwasserstoff mit längerer Seitenkette eine aromatische Säure von gleichviel Kohlenstoffatomen darzustellen. Längere Seitenketten werden also durch Oxydation zerstört, so dass nur die Carboxylgruppe: CO_2H, haften bleibt. Dieses, auf den ersten Blick überraschend erscheinende Verhalten findet seine Erklärung in der von Friedel gemachten Beobachtung, dass bei vorsichtig geleiteter Oxydation von Aethylbenzol zunächst Phenylmethylketon (Acetophenon) entsteht:

$$\underset{\text{Aethyl-benzol}}{C_6H_5.CH_2.CH_3} \quad \text{giebt} \quad \underset{\text{Phenyl-methyl-keton,}}{C_6H_5.CO.CH_3}$$

aus dem durch weitere Oxydation natürlich Benzoësäure gebildet wird. Es bestätigt sich also auch hier die vielfach gemachte Erfahrung, dass CH_2-Gruppen durch Oxydation leichter angegriffen werden als CH_3-Gruppen.

Enthält ein Kohlenwasserstoff mehrere Seitenketten, so werden dieselben in der Regel nach einander durch Oxydation angegriffen, so dass zunächst nur eine in die Carboxylgruppe umgewandelt wird, während die anderen unangegriffen bleiben. So liefern die drei Dimethyl-benzole (Xylole) bei der Oxydation zunächst Methylphenyl-ameisensäuren (Toluylsäuren); die Trimethylbenzole (Mesitylen, und Pseudocumol) erzeugen in erster Linie Dimethylphenyl-ameisensäuren und aus dem Tetramethylbenzol entsteht bei gemässigter Oxydation Trimethylphenyl-ameisensäure (Durylsäure).

Enthält ein Kohlenwasserstoff mehrere Seitenketten von ungleicher Grösse, so wird zunächst die grössere durch Oxydation in die Carboxylgruppe umgewandelt,

während neben ihr vorhandene Methylgruppen unverändert bleiben. So liefert das Methyl-aethylbenzol bei der Oxydation nicht etwa Aethylphenyl-ameisensäure, sondern Methylphenyl-ameisensäure (Toluylsäure) und in entsprechender Weise wird aus Cymol (Methyl-propyl-benzol) durch Oxydation ebenfalls Toluylsäure gebildet.

Von Interesse ist ferner, dass bei Oxydation des Normalpropyl-Isopropylbenzols (vgl. §. 1993) zunächst Normalpropylphenyl-ameisensäure erzeugt wird. Hier wird das Isopropyl vor dem Normalpropyl oxydirt und es findet also die auch sonst vielfach gemachte Beobachtung ihre Bestätigung, dass CH-Gruppen noch leichter durch Oxydation angegriffen werden als CH_2-Gruppen.

Substitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe verhalten sich im Allgemeinen bei der Oxydation wie die Kohlenwasserstoffe, von welchen sie sich herleiten. Aus einzelnen der in dieser Richtung angestellten Versuche scheint sich jedoch zu ergeben, dass unter Umständen die den Wasserstoff substituirenden Elemente oder Gruppen die Kohlenstoff-haltigen Seitenketten bis zu einem gewissen Grad gegen Oxydation schützen, worauf gelegentlich einzelner Substanzen noch besonders aufmerksam gemacht werden wird.

Da viele aromatische Säuren und auch viele Substitutionsproducte solcher Säuren zweckmässig durch Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe, oder substituirter aromatischer Kohlenwasserstoffe dargestellt werden, so mögen hier einige allgemeine Bemerkungen über derartige Oxydationen Platz finden.

Man oxydirt entweder mit verdünnter Salpetersäure, oder mit Chromsäure, resp. einem Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure, oder endlich mit übermangansaurem Kali.

a) Oxydation mit Salpetersäure. Am häufigsten ist bei derartigen Oxydationen die Salpetersäure in Anwendung gebracht worden. Sie hat, nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen, vor anderen Oxydationsmitteln zunächst den Vorzug, dass sie, besser als diese, eine schrittweise Oxydation verschiedener in dem angewandten Kohlenwasserstoff vorhandener Seitenketten ermöglicht; sie eignet sich also vorzugsweise zur Darstellung von einbasischen Säuren. Sie zerstört weiter weniger leicht wie die Chromsäure diejenigen substituirten Kohlenwasserstoffe, die in die Klasse der Orthoderivate gehören. Nun wirkt concentrirte Salpetersäure auf die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe in der Kälte wesentlich nitrirend, in der Hitze nitrirend und oxydirend. Bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure erfolgt die Oxydation erst in der Siedehitze und auch dann nur langsam, aber die nitrirende Einwirkung tritt mit dem Grad der Verdünnung mehr und mehr in den Hintergrund. Man kocht also den zu oxydirenden Kohlenwasserstoff, und zwar zweckmässig in nur kleinen Mengen, Tage lang am Rückflusskühler mit Salpetersäure, die mit 2 bis 4 Volum Wasser verdünnt ist. Dabei ist es, namentlich wenn das gewünschte Product der weiteren Oxydation fähig ist, zweckmässig, die schon gebildete Säure täglich, nach dem Erkalten, durch Filtration zu entfernen. Bei Operationen in grösserem Massstab setzt man dann dem Filtrat vortheilhaft etwas neue Salpetersäure zu. Nach beendigter Oxydation wird die gebildete Säure durch Filtration von der wässerigen Mutterlauge getrennt und diese, wenn das Product einigermassen werthvoll und in Aether, resp. verdünnter Salpetersäure nicht nahezu unlöslich ist, mit Wasser extrahirt. Durch kurze Destillation mit Wasser oder im Dampfstrom, oder auch durch Auflösen in einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natron, Filtriren und Wiederausfällen entfernt man unangegriffenen Kohlenwasserstoff. Da bei solchen Oxydationen in

der Regel geringe Mengen von nitrirter Säure gebildet werden, so erwärmt man die rohe Säure, vorausgesetzt, dass ihre Natur eine solche Behandlung zulässt, dass also nicht aus einem nitrirten Kohlenwasserstoff eine nitrirte Säure dargestellt werden soll, mit Zinn und Salzsäure. Vorhandene Nitroproducte werden dabei durch Reduction in Amidoderivate umgewandelt, die in Verbindung mit Salzsäure, oder auch als Zinnchlorür-doppelsalze, in der wässrigen Lösung bleiben. Kann neben der gewünschten einbasischen Säure eine zweibasische Säure als Nebenproduct entstehen, so destillirt man, wenn das darzustellende Product mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wie dies bei allen normalen aromatischen Säuren der Fall ist, die rohe Säure, vor der Behandlung mit Zinn und Salzsäure oder nach derselben, mit Wasserdampf. In manchen Fällen, namentlich wenn der der Oxydation unterworfene Kohlenwasserstoff verschiedene isomere Säuren zu erzeugen vermag (Pseudocumol), oder wenn er selbst aus verschiedenen isomeren Modificationen besteht (Xylol aus Steinkohlentheer) sind zur Reinigung und resp. zur Trennung der gebildeten Säuren mühevolle Operationen durch Darstellung krystallisirbarer und ungleich löslicher Salze erforderlich.

b) Oxydation mit Chromsäure. Zur Darstellung einbasischer aromatischer Säuren ist bisher nur in wenigen Fällen freie Chromsäure, meist ein Gemisch von Kaliumdichromat und Schwefelsäure in Anwendung gebracht worden. Dieses Gemisch hat bei der Oxydation aller aromatischen Kohlenwasserstoffe, die Di- oder Tri-derivate des Benzols sind, den Nachtheil, dass es leicht gleichzeitig mehrere Kohlenwasserstoff-seitenketten oxydirt, also zur Bildung zweibasischer oder dreibasischer Säuren Veranlassung giebt. Es zerstört ferner in der Regel diejenigen substituirten Kohlenwasserstoffe, die in die Kategorie der Orthoderivate gehören. Bei Ausführung solcher Oxydationen wendet man das Dichromat und die Schwefelsäure in solchen Verhältnissen an, dass die Schwefelsäure mindestens ausreicht, um Chromalaun zu bilden. Man nimmt also auf 3 Theile Dichromat 4 Theile, oder besser auf 2 Theile Dichromat 3 Theile Schwefelsäure, die man mit dem 2 bis 3-fachen Volum Wasser verdünnt. Man kocht dann längere Zeit am Rückflusskühler; wenn berechnete Mengen des Oxydationsgemisches angewandt werden konnten, so wie dies stets der Fall ist, wenn CH_3-Gruppen oxydirt werden sollen, bis die Flüssigkeit grün geworden ist. Dabei ist zu berücksichtigen, dass ein Molecül Kaliumchromat: $Cr_2O_7K_2$, drei Atome Sauerstoff zu liefern vermag und also gerade ein CH_3 zu oxydiren im Stande ist. Bei Anwendung solcher berechneter Mengen gelingt auch mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure die schrittweise Oxydation der Dimethylbenzole und ähnlicher Kohlenwasserstoffe. Ist die gebildete Säure in Wasser wenig löslich, so kann sie direct durch Filtration geschieden werden. Bei löslicheren Säuren schüttelt man das Product, oder die abfiltrirte Flüssigkeit, mit Aether aus. Häufig empfiehlt es sich, die rohe Säure, zur Entfernung von Chromoxyd, in kohlensaurem Natron zu lösen und, nach Filtration, wieder abzuscheiden. Bisweilen ist es zweckmässig, das Rohproduct direct mit einer Lösung von kohlensaurem Natron oder auch mit Natronlauge im Ueberschuss zu kochen, das Chromoxyd abzufiltriren und aus dem Filtrat die aromatische Säure durch Salzsäure oder Schwefelsäure in Freiheit zu setzen. Zur Trennung der einbasischen Säuren von gleichzeitig gebildeten zweibasischen oder dreibasischen Säuren dient auch hier Destillation mit Wasserdampf.

Freie Chromsäure ist zur Darstellung einbasischer aromatischer Säuren bisher nur wenig verwendet worden. Bei ihrer Anwendung ist zu berücksichtigen, dass sie nicht Chromoxyd, sondern nur chromsaures Chromoxyd liefert, dass also

die Lösung nicht grün, sondern braun wird, und weiter, dass die freie Chromsäure nur $^1/_5$ bis höchstens $^1/_3$ ihres Sauerstoffs zur Oxydation verwendet.

Ob die sonst vielfach bewährte Methode, in Eisessig-lösung mit freier Chromsäure zu oxydiren, auch für die Darstellung einbasischer aromatischer Säuren Vortheile bietet, ist noch nicht erprobt.

c) Oxydation mit Kaliumpermanganat. Auch das Kaliumpermanganat ist bisher nur selten zur Darstellung einbasischer aromatischer Säuren oder deren Substitutionsproducten verwendet worden, wird aber vielleicht in manchen Fällen Vortheile bieten. Es wirkt selbst in sehr verdünnten, wässerigen oder schwach essigsauren Lösungen schon in der Kälte oder wenigstens bei gelindem Erwärmen oxydirend und kann leicht in berechneten Mengen zur Anwendung gebracht werden.

2) Aus den aromatischen Alkoholen (§§. 1963 u. f.) und den aromatischen Aldehyden (§§. 1995 u. f.), von welchen freilich nur wenige leicht zugänglich sind, werden durch Oxydation mit Leichtigkeit die entsprechenden einbasischen aromatischen Säuren erhalten.

3) Einzelne aromatische Säuren aus der Reihe der Benzoësäure sind durch Wasserstoffzufuhr aus wasserstoff-ärmeren aromatischen Säuren, also aus Säuren mit dichterer Kohlenstoffbindung erhalten worden. So hat man aus der Zimmtsäure (Phenylacrylsäure) die Hydrozimmtsäure (Phenyl-propionsäure), aus der mit der Zimmtsäure isomeren Atropasäure die Hydratropasäure und in entsprechender Weise aus der Phenyl-crotonsäure eine Phenylbuttersäure, aus der Phenyl-angelicasäure eine Phenyl-valeriansäure und aus der Propyl-zimmtsäure eine Säure der Benzoësäurereihe mit zwölf Kohlenstoffatomen dargestellt. Man hat weiter aus der Cinnamenyl-acrylsäure eine um vier Wasserstoffatome reichere Phenyl-valeriansäure erhalten.

Da viele dieser wasserstoff-ärmeren Säuren durch synthetische Reactionen erhalten werden können, so ermöglicht diese Reaction den synthetischen Aufbau gewisser in die Reihe der Benzoësäuren gehörigen Säuren.

4) Durch Synthese hat man viele einbasische aromatische Säuren aus Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe oder aus einwerthigen aromatischen Alkoholen darstellen können, und zwar in so mannigfacher Weise, dass hier nur die wichtigsten dieser Reactionen besprochen werden können.

Bei den meisten dieser Synthesen wird eine aromatische Säure gebildet, die nur ein Kohlenstoffatom mehr enthält wie der aromatische Kohlenwasserstoff, oder der aromatische Alkohol, von dem man ausgeht. Hier sind wieder zwei Kategorieen zu unterscheiden: es wird nämlich entweder eine aromatische Säure erzeugt, deren saure Seitenkette nur ein Kohlenstoffatom und grade das durch Synthese zugefügte Kohlenstoffatom enthält; oder es entsteht, weil das synthetisch zugefügte Kohlenstoffatom sich an Kohlenstoff einer schon vorhandenen Seitenkette anlagert, eine aromatische Säure mit einer aus zwei oder mehr Kohlenstoffatomen gebildeten sauren Seitenkette.

In die erste Kategorie von Synthesen gehören zunächst die folgenden Reactionen, bei welchen durch Einwirkung von Kohlensäure-anhydrid (CO_2),

Carbonylchlorid ($COCl_2$), oder Chlorameisenäther (sog. Chlorkohlensäure-äther, $ClCO.O.C_2H_5$), oder auch von ameisensaurem Natron ($HCO.ONa$) auf Chlor-, Brom- oder Jod-substitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe, oder auf Salze der Sulfosäuren, die sich von solchen Kohlenwasserstoffen herleiten, direct aromatische Säuren, oder wenigstens sehr nahe Abkömmlinge dieser Säuren, also: Salze, Aetherarten oder Säurechloride gebildet werden.

a) Die aromatischen Kohlenwasserstoffe vereinigen sich, durch Vermittlung von Aluminiumchlorid, direct mit Kohlensäureanhydrid, um einbasische aromatische Säuren zu erzeugen (Crafts und Friedel). Bis jetzt ist freilich in dieser Weise nur aus dem Anfangsglied der Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe, dem Benzol, die erste aromatische Säure, die Benzoësäure erhalten worden, aber es ist sehr wahrscheinlich, dass dieselbe Reaction auch die Synthese anderer aromatischer Säuren ermöglichen wird.

b) Die Substitutionsproducte, und namentlich die Brom- und Jodsubstitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe erzeugen bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure, indem durch Vermittlung des Natriums die Carbonylgruppe an Stelle des Broms tritt, Salze der um ein Kohlenstoffatom reicheren aromatischen Säuren (Kekulé).

c) Dieselben Substitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe liefern bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Chlorameisensäureäther (sog. Chlorkohlensäureäther) Aether einbasischer aromatischer Säuren (Wurtz).

d) Dass aromatische Kohlenwasserstoffe bei directer Einwirkung von Kohlenoxychlorid (Carbonylchlorid: $COCl_2$) die Chloride einbasischer aromatischer Säuren erzeugen, ist von Harnitz-Harnitzky behauptet, aber von anderen Beobachtern, namentlich von Berthelot, nicht bestätigt worden. Nur aus dem Dimethylamidobenzol (Dimethylanilin) konnte Michler durch directe Einwirkung von Carbonylchlorid das Chlorid der Dimethylamidobenzoësäure erhalten. Bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid wirkt indess das Carbonylchlorid auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe leicht ein und bildet die Chloride aromatischer Säuren (Ador, Crafts, Friedel). Dabei werden gleichzeitig aromatische Ketone, z. B. Di-phenylketon (Benzophenon) oder dessen Homologe gebildet.

e) Die von aromatischen Kohlenwasserstoffen sich herleitenden Sulfosäuren liefern, wenn ihre Kali- oder Natronsalze mit ameisensaurem Natron geschmolzen werden, direct Salze aromatischer Säuren (V. Meyer).

In dieselbe Kategorie von Synthesen gehören dann weiter diejenigen Reactionen, bei welchen zunächst Cyanide gebildet werden, also Körper, die ihrer Bildung nach als Cyan-substitutionsproducte aromatischer Kohlenwasserstoffe aufgefasst werden können, die aber gleichzeitig als Nitrile aromatischer Säuren anzusehen sind und die beim Kochen mit Alkalien oder mit Salzsäure, neben Ammoniak, aromatische Säuren erzeugen. Hierher gehören wesentlich die folgenden Reactionen.

f) Die Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe erzeugen, wenn ihre Alkalisalze mit Cyankalium, oder auch mit trocknem Ferrocyankalium

destillirt werden, Cyanide, aus welchen durch Verseifung aromatische Säuren erhalten werden (Merz). Z. B.:

$C_6H_5.SO_3K$	$C_6H_5.CN$	$C_6H_5.CO_2H$
Benzolsulfosaures Kali	Phenyl-cyanid (Benzonitril)	Phenyl-ameisensäure (Benzoësäure).

g) Die aromatischen Senföle, die aus den Amidoderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe, also aus diesen Kohlenwasserstoffen selbst, dargestellt werden können, liefern beim Erhitzen mit feinzertheiltem metallischem Kupfer Cyanide, die durch Verseifung aromatische Säuren bilden (Weith). So hat man aus Benzol, resp. aus Phenylsenföl, Benzoësäure und aus Toluol, resp. aus den aus den drei Toluidinen darstellbaren Toluolsenfölen, die drei Toluylsäuren darstellen können. Z. B.:

$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\N.CS\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CN\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$
Amidotoluol (Toluidin)	Toluolsenföl	Tolylcyanid (Toluylsäure-nitril)	Toluylsäure.

h) Die ebenfalls aus den Amidoderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe darstellbaren Isocyanide (Carbylamine) gehen beim Erhitzen in die isomeren Cyanide (Nitrile) über, aus welchen dann durch Verseifung aromatische Säuren gewonnen werden können (A. W. Hofmann).

i) Vielleicht ist auch die folgende Reaction der Verallgemeinerung fähig. Durch Destillation von Formanilid ($C_6H_5.NH.CHO$) wird etwas Benzonitril gebildet, aus dem dann Benzoësäure erhalten werden kann (A. W. Hofmann).

Bei vielen dieser synthetischen Bildungsweisen entstehen Säuren, die in Bezug auf die Stellung der Carboxylgruppe den in Anwendung gebrachten Substitutionsderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe entsprechen. Derartige Reactionen sind daher für die Erkenntniss der Constitution isomerer Modificationen vielfach von grosser Wichtigkeit. Es gilt dies namentlich für die unter: b, c, g und h aufgeführten und bis zu einem gewissen Grad auch für die unter e und f besprochenen Reactionen, obwohl bei den letzteren schon keine Sicherheit dafür vorliegt, dass das Product dem angewandten Material in Bezug auf Stellung der Seitenketten völlig entspreche.

Bei einer zweiten Gruppe synthetischer Reactionen wird, wie oben schon angedeutet, einer schon vorhandenen Seitenkette ein weiteres Kohlenstoffatom zugefügt, und so eine aromatische Säure gebildet, deren saure Seitenkette ein Kohlenstoffatom mehr enthält als die Seitenkette des aromatischen Kohlenwasserstoffs, oder des aromatischen Alkohols, von dem man ausgeht. Hierher gehört namentlich die folgende Reaction.

k) Die den einwerthigen aromatischen Alkoholen entsprechenden Chloride oder Bromide erzeugen bei Einwirkung auf Cyankalium entsprechende Cyanide, also Körper, die auch als Säurenitrile aufgefasst werden können, und die beim Kochen mit Alkalien oder mit Salzsäure einbasische aromatische Säuren

liefern. So kann beispielsweise aus Benzylalkohol (Phenyl-methylalkohol) und auch aus Toluol (Methylbenzol), durch das Benzylchlorid das Benzylcyanid und durch dessen Zersetzung die α-Toluylsäure (Phenyl-essigsäure) erhalten werden.

$C_6H_5.CH_3$	$C_6H_5.CH_2.OH$	$C_6H_5.CH_2Cl$	$C_6H_5.CH_2.CN$	$C_6H_5.CH_2.CO_2H$
Toluol	Benzylalkohol	Benzylchlorid	Benzylcyanid	α-Toluylsäure.

Man sieht leicht, dass diese Synthese der aromatischen Säuren vollständig der Synthese der Säuren der Essigsäurereihe aus den einwerthigen Alkoholen aus der Klasse der Fettkörper entspricht. Man sieht ferner, dass aus demselben aromatischen Kohlenwasserstoff verschiedene isomere Säuren erhalten werden können. So kann man aus dem Toluol (Methyl-benzol) nach den oben aufgeführten Methoden die verschiedenen Modificationen der Toluylsäure (Methylphenyl-ameisensäure) und nach der jetzt erläuterten Reaction die α-Toluylsäure (Phenyl-essigsäure) darstellen.

Eine dritte Gruppe synthetischer Bildungsweisen aromatischer Säuren bilden diejenigen Reactionen, bei welchen einem aromatischen Kohlenwasserstoff direct eine aus mehreren Kohlenstoffatomen bestehende saure Seitenkette zugefügt wird; bei denen also, wenn man es anders ausdrücken will, ein aromatischer Rest in eine aus mehreren Kohlenstoffatomen bestehende einbasische Säure der Essigsäurereihe eingeführt wird.

l) So ist zunächst (durch Erhitzen von Monobrombenzol und Monochloressigäther mit metallischem Kupfer) Phenylessigsäure (α-Toluylsäure) erhalten worden und es ist wahrscheinlich, dass aus Substitutionsproducten der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe andere Säuren der Benzoësäurereihe in entsprechender Weise dargestellt werden können (Zincke).

m) Hierher gehört weiter eine synthetische Reaction, die auf das für den synthetischen Aufbau fetter Säuren so wichtig gewordene Verhalten des Acetessigäthers begründet ist. Behandelt man die Natriumverbindungen des Acetessigäthers, oder auch direct das Product der Einwirkung von Natrium auf Essigäther mit Benzylchlorid, so entstehen benzylirte Acetessigäther, die sich bei geeigneter Behandlung mit Alkali so spalten, dass Benzylessigsäure (Phenyl-propionsäure, Hydrozimmtsäure), resp. die später zu beschreibende Dibenzylessigsäure gebildet wird (Lydia Sesemann, Ehrlich); behandelt man den Benzyl-acetessigäther mit Natriumaethylat und Methyljodid oder Aethyljodid, so werden Methyl-benzyl-acetessigäther, resp. Aethyl-benzyl-acetessigäther gebildet, die bei Zersetzung Methyl-benzylessigsäure (Methyl-phenylpropionsäure, β-Phenyl-isobuttersäure: $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CH_2}{CH_3}\!>\!CH.CO_2H$) oder die entsprechende Aethyl-Benzyl-essigsäure liefern (Conrad).

n) Hierher gehört endlich eine in neuester Zeit von Conrad und Hodgkinson aufgefundene synthetische Bildungsweise aromatischer Säuren, durch welche das Radical Benzyl: $C_6H_5.CH_2$, an die Stelle von Wasserstoff in einbasische Säuren aus der Reihe der Essigsäure eingeführt wird. Lässt man nämlich Natrium auf den Benzyläther einer einbasischen fetten Säure einwirken, so tritt

das Benzyl aus einem Molecül des Aethers in das Säureradical eines zweiten Molecüls ein und es entsteht so der Benzyläther einer benzylirten fetten Säure, also einer einbasischen aromatischen Säure, deren saure Seitenkette mindestens drei Kohlenstoffatome enthält. So liefert beispielsweise der Essigsäure-benzyläther den Benzylessigsäure-benzyläther, durch dessen Verseifung die Benzylessigsäure, also die Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure) erhalten werden kann:

$CH_3-CO.O.CH_2.C_6H_5$		$C_6H_5.CH_2.CH_2-CO.O.CH_2.C_6H_5$
Essigsäure-benzyläther	giebt	Benzylessigsäure-benzyläther (Phenyl-propionsäure-benzyläther).

Diese Reaction hat eine gewisse Aehnlichkeit mit der bei Einwirkung von Natrium auf Essigsäure-aethyläther erfolgenden Bildung des Acet-essigäthers. Während aber in diesem Fall das Acetyl: $CH_3.CO$, des einen Essigäthermolecüls in die Essigsäure des andern eintritt, wird bei Anwendung von Benzyläthern, wie oben schon angegeben, wenigstens im Endproduct, ein Benzyl in die einbasische fette Säure eingeführt.

Die Reaction ist bis jetzt für die Benzyläther der Essigsäure, der Propionsäure, der Buttersäure und der Isobuttersäure durchgeführt, und es sind also in dieser Weise die Benzyläther der β-Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure), einer Phenyl-Buttersäure und zweier Phenyl-valeriansäuren erhalten, aber nur aus dem ersten dieser vier Aether ist die zugehörige Säure dargestellt worden. Conrad und Hodgkinson halten es für wahrscheinlich, dass das Benzyl stets an das Kohlenstoffatom der fetten Säure trete, welches der Carboxylgruppe am nächsten steht, und Hodgkinson findet eine Stütze für diese Ansicht in dem Umstand, dass bei Verarbeitung des Isobuttersäure-benzyläthers keine wasserstoffärmere Säure beobachtet wurde, während in allen anderen Fällen derartige Säuren (Zimmtsäure, Phenyl-crotonsäure und Phenyl-angelicasäure) als Nebenproducte auftreten. In der That ist, wenn das Benzyl in die CH-Gruppe der Isobuttersäure eintritt, die Entstehung einer wasserstoffärmeren Säure nicht wohl denkbar.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH-CO_2H \qquad \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C-CO_2H$$

Isobuttersäure — Benzyl-isobuttersäure.

5) Andere Bildungsweisen, die bis jetzt nur bei einzelnen aromatischen Säuren beobachtet worden sind, werden bei den betreffenden Säuren besprochen. Hier muss nur noch erwähnt werden, dass einzelne aromatische Säuren, namentlich die Benzoësäure, bei der Oxydation nicht nur vieler aromatischer Substanzen, sondern auch der Eiweisskörper gebildet werden.

Vorkommen. Von den aromatischen Säuren ist nur die Benzoësäure fertig gebildet in der Natur gefunden worden. Sie kommt in freiem Zustand und in Form von Aethern in einzelnen Harzen und Balsamen vor; ihre Glycocollverbindung, die Hippursäure, ist ein normaler Bestandtheil des Harns der Grasfresser. Man hat weiter das Nitril der Phenylessigsäure (α-Toluylsäure) im flüchtigen Oel der Kapuzinerkresse (Tropaeolum majus) und der Gartenkresse (Lepidium sativum) und das Nitril der Phenyl-propionsäure im flüchtigen Oel der Brunnenkresse (Nasturtium officinale) aufgefunden. (A. W. Hofmann.)

Benzoësäure: $C_7H_6O_2$.

[Bearbeitet von Aug. Kekulé und G. Schultz.]

Benzoësäure, Phenyl-ameisensäure, Benzolcarbonsäure: $C_7H_6O_2$ = $C_7H_5O.OH$ = $C_6H_5.COOH$. Die Benzoësäure ist seit sehr lange bekannt; sie wurde schon 1608 von Blaise de Vigenère [1]) im Benzoëharz aufgefunden und unter dem Namen Benzoëblumen erwähnt. Lemery und später Lichtenstein wiesen ihren sauren Charakter nach, Scheele (1755) lehrte sie in vortheilhafter Weise aus Benzoëharz gewinnen. Von Rouelle (1776) und Scheele (1785) wurde sie aus Harn erhalten. Liebig und Wöhler [2]) stellten 1832 ihre Zusammensetzung fest; sie nahmen in ihr und ihren zahlreichen Abkömmlingen das Radical Benzoyl: C_7H_5O, an und trugen so wesentlich zur Entwicklung der Radicaltheorie bei (vgl. §. 103). Mitscherlich [3]) betrachtete schon 1834 die Benzoësäure als ein Kohlensäurederivat des Benzols und bereitete so von einer andern Seite her die noch jetzt gültigen Ansichten vor. 2020.

Vorkommen. Die Benzoësäure findet sich in besonders reichlicher Menge (bis zu 15 pct.) in der Benzoë, dem Harz von Styrax Benzoïn Dryand., ferner im Storax, Drachenblut und andern Harzen, ausserdem in einigen Balsamen, wie im Perubalsam, Tolubalsam und Opobalsamum siccum, theils in freiem Zustande, theils als Benzyläther. Bisweilen, namentlich im Tolubalsam, neben Zimmtsäure und Zimmtsäurebenzyläther [4]).

Sie kommt ferner in einigen ätherischen Oelen vor, so im Zimmtöl, Cassiaöl und Bergamottöl, sie ist im Steinklee, Honiggras, Ruchgras, im Waldmeister, in den Preisselbeeren [5]) und in einigen Wurzeln, z. B. in der Calmuswurzel, auch in der Vanille und in der Myrrhe aufgefunden worden. Was das Vorkommen der Benzoësäure im Thierkörper anbetrifft, so ist dieselbe von Wöhler [6]) im Castoreum moscoviticum und canadense, von Seligsohn [7]) in den Nebennieren eines Ochsen nachgewiesen worden. Ferner ist hier schon erwähnenswerth, dass, wie später ausführlich gezeigt werden wird, der Harn pflanzenfressender Thiere einen Abkömmling der Benzoësäure, die Hippursäure enthält, aus welcher durch Spaltung Benzoësäure entstehen kann.

---

[1]) Traité du feu et du sel.
[2]) Ann. Ch. (1832) **3**, 249.
[3]) Ibid. (1834) **9**, 39.
[4]) Kraut, ibid. (1858) **107**, 208; (1869) **152**, 129. Kachler, Berl. Ber. (1869) **2**, 512. Delafontaine, Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 156. Busse, Berl. Ber. (1876) **9**, 830.
[5]) J. pr. Ch. (1879) N. F. **19**, 312.
[6]) Ann. Ch. (1848) **67**, 360.
[7]) C. Bl. 1861, 241.

Bildungsweisen. Die Benzoësäure kann in der mannigfachsten Weise aus zahlreichen Materialien künstlich erhalten werden. Von diesen Bildungsweisen sind hier nur die wichtigsten aufgeführt.

1) Dass das Toluol: $C_6H_5.CH_3$, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chromsäure Benzoësäure liefert, ist schon 1845 von Blyth und Hofmann [1]) beobachtet worden. Auch die vom Toluol sich herleitenden Chloride, das Benzylchlorid (§. 1632 und §. 1965) und das Benzylenchlorid (Chlorobenzol) (§. 1633 und §. 1999) liefern bei der Oxydation, das Benzotrichlorid (§. 1634 und §. 2071) schon beim Erhitzen mit Wasser auf 150° Benzoësäure. Sie entsteht auch durch Oxydation mit wässriger Chromsäure aus Benzylalkohol (§. 1964), aus Benzaldehyd (§. 1996) schon durch den Sauerstoff der Luft (Stange, Liebig und Wöhler), aus Benzyldisulfid (§. 1967) nach Märker [2]) durch Brom und Wasser.

2) Nicht nur das Toluol, sondern auch alle mit ihm homologen Kohlenwasserstoffe, welche nur eine Seitenkette enthalten, z. B. Aethylbenzol: $C_6H_5.C_2H_5$, Cumol: $C_6H_5.C_3H_7$, etc., auch das aus zwei Phenylresten bestehende Diphenyl: $C_6H_5.C_6H_5$, und selbst das drei Benzolkerne enthaltende Isodiphenylbenzol werden durch oxydirende Substanzen in Benzoësäure übergeführt. Ebenso liefern alle einfacheren Abkömmlinge dieser Kohlenwasserstoffe, also namentlich alle in die Kategorie der Monoderivate des Benzols gehörigen Alkohole, Aldehyde, Ketone und Säuren, gleichgültig ob die Seitenkette nur einfach gebundene oder auch doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthält, bei geeigneter Oxydation Benzoësäure; also beispielsweise die Alphatoluylsäure, die Hydrozimmtsäure, der Zimmtalkohol, die Zimmtsäure etc. (vgl. §. 2018).

3) Dass die Benzoësäure aus allen Benzoylverbindungen, die aus ihr darstellbar sind, wieder regenerirt werden kann, bedarf kaum der Erwähnung. Von derartigen Reactionen sind nur diejenigen bemerkenswerth, bei welchen in der Natur vorkommende Derivate der Benzoësäure als Material dienen. So zerfällt z. B. die im Harn der Herbivoren vorkommende Hippursäure, ein Benzoylderivat des Glycocolls (§. 1099), sowohl bei Einwirkung von Säuren oder Alkalien, als auch beim Faulen des Harns in Benzoësäure und Glycocoll. In ähnlicher Weise spaltet sich das in der Rinde der Zitterpappel enthaltene Populin bei der Behandlung mit Kalkmilch oder Barytwasser in Benzoësäure und Salicin, mit verdünnten Säuren in Benzoësäure, Saliretin und Zucker.

4) Ferner kann die Benzoësäure aus einigen aus ihr dargestellten Substitutionsproducten wieder erhalten werden. So entsteht sie durch Behandlung von Chlorbenzoësäure, Brombenzoësäure oder Jodbenzoësäure mit Natriumamalgam, nach Hübner und Petermann [3]) mit demselben Reagens

---

[1]) Ann. Ch. (1845) **58**, 302; vgl. auch Carstanjen, Berl. Ber. (1869) **2**, 634. Hoppe-Seyler, ibid. (1879) **12**, 1553.

[2]) Ann. Ch. (1866) **140**, 86.

[3]) Hübner und Petermann, Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 548.

auch aus Amidobenzoësäure unter Abspaltung von Ammoniak. Griess [1]) führte die Salpetersäure-Diazobenzoësäuren durch Kochen mit Alkohol in Benzoësäure über.

Einige andere Substanzen, welche zwar nicht direct aus Benzoësäure erhalten worden sind, aber offenbar der Benzoësäure nahe stehen, liefern bei Behandlung mit geeigneten Mitteln ebenfalls Benzoësäure. So wird die aus Brenztraubensäure darstellbare Uvinsäure: $C_7H_8O_3$, beim Schmelzen mit Kalihydrat in Benzoësäure übergeführt (Böttinger [2]). Die in den Pflanzen sehr verbreitete Chinasäure: $C_7H_{12}O_6 = C_6H_7(OH)_4.COOH$, liefert beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt ausser anderen Substanzen: Benzoësäure, Phenol, Brenzcatechin und Hydrochinon (Wöhler [3]), beim Erhitzen mit Fünffachchlorphosphor Metachlorbenzoylchlorid, beim Behandeln mit Jodwasserstoff fast glatt Benzoësäure (Lautemann [4]). Im thierischen Organismus wird die Chinasäure in Hippursäure übergeführt.

Hierher ist auch die Bildungsweise der Benzoësäure durch Abspaltung von Kohlensäure aus den Di- und Tricarbonsäuren des Benzols zu rechnen. Nach Depouilly [5]) wird Benzoësäure beim Erhitzen des Kalksalzes der Phtalsäure mit Kalkhydrat auf 330—350°, nach Baeyer [6]) bei der Destillation von Hemimellithsäure neben Phtalsäureanhydrid erhalten:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} = C_6H_5.COOH + CO_2$$

Phtalsäure Benzoësäure.

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases} = C_6H_5.COOH + 2CO_2$$

Hemimellithsäure Benzoësäure.

5) Aus einigen complicirter zusammengesetzten Körpern von noch nicht ermittelter Constitution ist durch gewisse Zersetzungen Benzoësäure erhalten worden. Jobst und Hesse [7]) erhielten Benzoësäure durch Behandlung einiger in den Cotorinden vorkommender Bestandtheile, die zur Benzoësäure und Protokatechusäure in naher Beziehung stehen, mit concentrirter Salzsäure oder besser mit schmelzendem Kali. So gelang es ihnen, aus folgenden Körpern Benzoësäure zu gewinnen: Cotoïn: $C_{22}H_{18}O_6$, Leucotin: $C_{34}H_{32}O_{10}$, Oxyleucotin: $C_{34}H_{32}O_{12}$, und Hydrocotoïn: $C_{15}H_{14}O_4$. Ludwig [8]) constatirte das Auftreten von Benzoësäure bei der Oxydation des Atropins.

6) Auch aus manchen Eiweisskörpern entsteht bei der Oxydation mittelst

---

[1]) Griess, Ann. Ch. (1861) **117**, 33.
[2]) Böttinger, Ann. Ch. (1874) **172**, 239.
[3]) Wöhler, ibid. (1844) **51**, 145.
[4]) Lautemann, ibid. (1863) **125**, 9.
[5]) Depouilly, Jahresbericht f. 1865, 328.
[6]) Baeyer, Berl. Ber. (1869) **2**, 94.
[7]) Ann. Ch. (1879) **199**, 17.
[8]) Arch. Pharm. [2] **107**, 129.

Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, neben zahlreichen anderen Zersetzungsproducten, etwas Benzoësäure (Guckelsberger [1]).

7) Die synthetischen Bildungsweisen der Benzoësäure sind zum grössten Theile schon §. 2019 aufgeführt. Hier mögen die folgenden nochmals besprochen werden.

Wird Brombenzol (in Aether oder in Benzol gelöst) mit Natrium und Kohlensäure behandelt, so entsteht benzoësaures Natrium (Kekulé [2]).

Erhitzt man Brombenzol mit Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam bei 100—110°, so wird nach Wurtz [3]) Benzoësäureäthyläther gebildet:

$$C_6H_5Br + Cl.CO.O.C_2H_5 + 2Na = NaBr + NaCl + C_6H_5.CO.O.C_2H_5.$$

Benzolsulfosaures Kalium liefert beim Schmelzen mit ameisensaurem Natrium reichliche Mengen von Benzoësäure (V. Meyer [4]).

Sogar in das Benzol selbst kann die Carboxylgruppe direct eingeführt und so synthetisch Benzoësäure erhalten werden. Nach Friedel und Crafts [5]) verbindet sich nahezu siedendes Benzol bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid direct mit trockener Kohlensäure:

$$C_6H_6 + CO_2 = C_6H_5.CO_2H.$$

Friedel und Crafts nehmen an, es entstehe als Zwischenproduct eine organische Aluminiumverbindung, welche bei der Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser zersetzt werde:

$$\begin{aligned} 1)\ & C_6H_6 + Al_2Cl_6 &&= C_6H_5.Al_2Cl_5 + HCl \\ 2)\ & C_6H_5.Al_2Cl_5 + CO_2 &&= C_6H_5.CO_2.Al_2Cl_5 \\ 3)\ & C_6H_5.CO_2.Al_2Cl_5 + H_2O &&= C_6H_5.CO_2H + Al_2Cl_5(OH). \end{aligned}$$

Auch bei der directen Oxydation von völlig reinem Benzol entsteht nach Versuchen von Carius [6]) bei der Einwirkung von Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, nach Coquillion [7]) schon, wenn Benzoldämpfe in Gegenwart einer Platinspirale der Oxydation durch Luft ausgesetzt werden, etwas Benzoësäure. Dabei wird offenbar ein Theil des Benzols völlig zerstört und man nimmt gewöhnlich an, es werde so die für die Bildung der Benzoësäure nöthige Carboxylgruppe: CO_2H, gebildet. Vielleicht entsteht bei diesen Reactionen zunächst Diphenyl, aus dem dann durch Oxydation Benzoësäure gebildet wird.

Andere Synthesen der Benzoësäure beruhen auf der vorangehenden Bildung von Benzonitril, Benzoylchlorid, Benzotrichlorid etc., welche Sub-

[1]) Guckelsberger, Ann. Ch. (1848) **64**, 80. Schlieper, ibid. (1846) **59**, 8.
[2]) Ann. Ch. (1866) **137**, 178.
[3]) Berl. Ber. (1869) **2**, 81; Compt. rend. (1869) **68**, 1298.
[4]) Ann. Ch. (1870) **156**, 273.
[5]) Compt. rend. (1878) **86**, 1368.
[6]) Ann. Ch. (1868) **148**, 50.
[7]) Compt. rend. (1875) **80**, 1089.

stanzen durch geeignete Mittel leicht in Benzoësäure übergeführt werden können. Auf diese Weise kann man Benzol in Benzoësäure verwandeln, wenn man aus demselben Benzolsulfosäure darstellt, das Kalisalz derselben mit Cyankalium destillirt und das im Destillat enthaltene Benzonitril (Cyanphenyl) durch Kochen mit Alkalien oder Säuren in Benzoësäure und Ammoniak überführt (Merz [1]). Die Amidogruppe im Anilin kann durch die Carboxylgruppe ersetzt werden, wenn die Base durch Destillation mit Oxalsäure [2]), durch Behandeln mit Chloroform und Aetzkali [3]) oder durch Darstellung von Phenylsenföl [4]) und Entschwefeln des letzteren mit Kupferpulver, zunächst in Isocyanphenyl: $C_6H_5.NC$, verwandelt wird. Aus diesem entsteht durch Erhitzen auf höhere Temperatur das isomere Benzonitril: $C_6H_5.CN$, welches, wie oben angegeben, Benzoësäure liefert. Nach dieser Methode konnte Weith [5]) aus Phenylsenföl 20 pct. der theoretischen Ausbeute an Benzoësäure erhalten.

Eine von Harnitz-Harnitzky [6]) 1864 veröffentlichte synthetische Bildung der Benzoësäure ist später von Berthelot [7]) in Zweifel gezogen worden. Nach Harnitz-Harnitzky wird nämlich, wenn Chlorkohlenoxyd und Benzoldämpfe in einer erhitzten und den Sonnenstrahlen ausgesetzten Retorte zusammentreten, Benzoylchlorid gebildet, aus welchem durch Einwirkung von Wasser die Säure selbst erhalten wird. Berthelot konnte bei Wiederholung des Versuchs keine Benzoësäure gewinnen und er war überhaupt nicht im Stande, durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Benzol, gleichgültig unter welchen Bedingungen, Benzoylchlorid zu erzeugen. Ador, Crafts und Friedel [8]) erhielten Benzoylchlorid aus Benzol und Chlorkohlenoxyd bei Gegenwart von Chloraluminium.

Nach Schützenberger [9]) entsteht (wohl durch vorangegangene Bildung von Benzotrichlorid) etwas Benzoësäure, wenn Vierfachchlorkohlenstoff: CCl_4, mit Benzol und Schwefelsäureanhydrid auf 100° erhitzt und dann mit Wasser behandelt wird, neben Salzsäure, Sulfobenzid und Benzolsulfosäure.

Darstellung. Die Benzoësäure, welche bei der Bereitung von Tabakssaucen, zur Herstellung gewisser Anilinfarben, zur Befestigung von Mordants in der Zeugdruckerei und in neuerer Zeit, namentlich als Natronsalz [10]), als Heilmittel etc. ausgedehnte Anwendung findet, wurde früher im Grossen lediglich

[1]) Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 33; vgl. auch Church, Ann. Ch. (1863) **128**, 218.
[2]) Hofmann, Ann. Ch. (1867) **142**, 122.
[3]) Hofmann, Ann. Ch. (1867) **144**, 114; Berl. Ber. (1877) **10**, 1095.
[4]) Weith, Berl. Ber. (1873) **6**, 212.
[5]) Idem ibid. (1879) **7**, 722, vergl. Hofmann, ibid. (1874) **7**, 523, 816.
[6]) Ann. Ch. (1864) **132**, 72.
[7]) Bull. soc. chim. (1870) **13**, 9 und 392.
[8]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1854.
[9]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 632.
[10]) Neuerdings sind Inhalationen der Lösungen von benzoësaurem Natrium gegen Tuberculose vorgeschlagen worden (v. Rokitansky, Schüller).

aus Benzoëharz, aus Phtalsäure oder aus der im Harn der Pflanzenfresser, namentlich der Pferde und Rinder, vorkommenden Hippursäure dargestellt. In der Medicin ist auch heute noch die aus Harz gewonnene Säure im Gebrauch wegen eines derselben beigemengten, nach Vanille riechenden flüchtigen Oels, welchem eine gewisse Wichtigkeit beigelegt wird. Dagegen wird das aus Harn dargestellte Präparat (Acidum benzoïcum ex urina), welchem hartnäckig ein fauliger Geruch anhaftet, zu pharmaceutischen Zwecken als ungeeignet bezeichnet; resp. wird der Geruch durch Zumischen von Harzbenzoësäure verdeckt. Ausser den soeben genannten Methoden hat man in neuerer Zeit auch vielfache Versuche angestellt, die Säure im Grossen durch Oxydation von Toluol oder Benzylchlorid mit verdünnter Salpetersäure darzustellen.

Seit Kurzem dienen auch die Rückstände von Bittermandelöl oder Benzotrichlorid, welche bei der Darstellung des Malachitgrüns erhalten werden, zur Gewinnung von Benzoësäure. Es darf hierbei jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass die aus Benzylchlorid oder rohem Benzotrichlorid erhaltene Säure nicht frei von gechlorter Benzoësäure ist, deren Anwesenheit bei der Bereitung von Anilinfarben nicht ohne Einfluss auf die Farbennüance sein dürfte.

1) Aus Benzoëharz[1]) wird die Benzoësäure entweder durch directe Sublimation oder auf nassem Wege dargestellt.

a) Sublimation. Man erhitzt das zerkleinerte Harz anhaltend (500 gr während 3—4 Stunden) in einem flachen eisernen Topfe bei schwachem Feuer, am besten bei etwa 170° (Löwe[2]). Um die entweichenden Dämpfe zu condensiren, wird der Topf mit porösem oder feindurchlöchertem Papier überspannt und mit einem kegelförmigen Hut von festem Papier bedeckt (Mohr[3]). Besser setzt man auf den Topf einen gut gefügten Holzkasten von mässigen Dimensionen, dessen Boden einen kreisförmigen, der Oeffnung des Topfes entsprechenden Ausschnitt hat. Durch eine seitlich angebrachte verschliessbare Oeffnung wird der Topf entleert und von Neuem beschickt. Die Ausbeute beträgt nach den gewöhnlichen Angaben 4 pct.; sie kann durch langsame Operation bis auf 10 pct. erhöht und durch Mengen des fein gepulverten Harzes mit Sand noch mehr gesteigert werden.

b) Nasser Weg. Nach Scheele[4]) werden 4 Theile gepulvertes Harz mit 1—2 Theilen gelöschtem Kalk und 40 Theilen Wasser kalt digerirt und dann langsam, damit der Kalk mit dem Harz nicht zusammenbacke, zum Sieden erhitzt. Aus dem auf das halbe Volumen eingekochten Filtrat wird die Benzoësäure durch Salzsäure gefällt. Nach Buchholz kann man an Stelle des Kalks auch kohlensaures Natrium anwenden, nur ist es nothwendig, aus dem Filtrate zunächst mit Schwefelsäure oder Salzsäure etwas gelöstes Harz und mit demselben Unreinlichkeiten niederzuschlagen, abzufiltriren und dann erst durch neuen Zusatz von Säure die Benzoësäure auszufällen. Für die Darstellung nicht zu grosser Mengen Benzoësäure ist auch das von Wöhler[5]) empfohlene Verfahren geeignet. Hiernach wird das gepulverte Harz in dem gleichen Volumen Alkohol von 90—95 pct. gelöst,

---

[1]) Vergl. Unverdorben, Pogg. Ann. (1826) **8**, 407. E. Kopp, Compt. rend. (1844) **19**, 1269. Kolbe und Lautemann, Ann. Ch. (1861) **119**, 136.
[2]) Löwe, J. pr. Ch. (1869) **108**, 257.
[3]) Mohr, Ann. Ch. (1839) **29**, 177.
[4]) Scheele, Opusc. **2**, 23. Stenhouse, Ann. Ch. (1844) **51**, 436.
[5]) Wöhler, Ann. Ch. (1844) **49**, 245.

die noch heisse Lösung nach und nach mit rauchender Salzsäure gemischt bis zur Fällung des Harzes, und der Destillation unterworfen. Der übergehende Benzoësäureäther wird durch Kochen mit Kalilauge zerlegt. Wagner[1]) empfiehlt die Benzoë in 3—4 Theilen kalter Essigsäure zu lösen, die braune Lösung von den unlöslichen Unreinlichkeiten abzudecantiren und in 4 Theile kochendes Wasser zu giessen. Hiebei setzt sich das Harz in gelbbraunen Massen ab, während die Benzoësäure gelöst bleibt und aus dem Filtrat beim Erkalten schon theilweise auskrystallisirt. Der Rest wird durch Eindampfen gewonnen.

2) Aus Phtalsäure. P. und E. Depouilly[2]) liessen ein Verfahren patentiren, um die aus Naphtalin dargestellte Phtalsäure in Benzoësäure umzuwandeln. Neutraler phtalsaurer Kalk wird mit $^1/_5$ Theil Kalkhydrat gemengt und einige Stunden auf 330—350° erhitzt; es entsteht ein Gemenge von benzoësaurem und kohlensaurem Kalk. — Laurent und Castelhaz[3]) gewinnen durch Destillation von phtalsaurem Ammoniak Phtalimid, aus diesem durch trockne Destillation mit Kalkhydrat Benzonitril, welches dann beim Kochen mit Natronlauge benzoësaures Natrium liefert.

3) Aus Harn[4]). Man lässt Pferde- oder Rinderharn einige Tage durch Stehen in Gruben faulen, klärt ihn in grossen Bottichen mit Kalkmilch, dampft auf $^1/_3$ oder $^1/_4$ des Volumens ein und fällt die Benzoësäure aus dem erkalteten Filtrat durch Salzsäure. Dieses Verfahren ist bei Kleefütterung wegen des geringen Gehaltes des Harns an Hippursäure nicht rentabel. Da nun das Eindampfen grösserer Harnmassen für die Umgebung sehr lästig ist, so wird aus dem gefaulten und mit Kalkmilch geklärten Harn zunächst der Ueberschuss von Kalk mit Kohlensäure abgeschieden und dann die Benzoësäure mit Eisenchlorid gefällt. Der Niederschlag von benzoësaurem Eisen wird auf Spitzbeuteln gesammelt. Das Filtrat liefert, nach der Neutralisation, mit Eisenchlorid noch neue Mengen von Niederschlag. Schliesslich wird der gesammte, gut ausgewaschene Niederschlag mit Salzsäure zersetzt. Die so erhaltene rohe Benzoësäure kann durch Sublimation, durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf, durch Kochen in wässriger oder alkoholischer Lösung mit Thierkohle oder durch Ueberführen in das Kalksalz, Umkrystallisiren desselben (oder Behandeln mit Thierkohle) und Wiederabscheiden mit Salzsäure gereinigt werden. 500 kg Jauche liefern gewöhnlich 1 kg Benzoësäure.

4) Aus Benzylchlorid erhielten Lunge und Petri[5]) reichliche Mengen Benzoësäure beim Kochen von 1 Theil desselben mit 3 Theilen Salpetersäure von 35° B. und 2 Theilen Wasser am Rückflusskühler, bis der Geruch nach Bittermandelöl und Benzylchlorid verschwunden war.

Eigenschaften. Die Benzoësäure bildet meistens lange, biegsame, platte, undurchsichtige Nadeln, bisweilen, besonders beim freiwilligen Verdunsten ihrer Lösungen, grössere aber stets platte Tafeln. Sie schmilzt bei 120° (121°,4 corr. Kopp), siedet bei 249—250°, sublimirt jedoch schon weit

---

1) Wagner's Jahresbericht 1877, 444.

2) Jahresbericht 1865, 328.

3) Ibid. 1868, 549.

4) Hofmann, Bericht der Wiener Weltausstellung 1877. 3. Abthlg. 431. Wagner's Jahresbericht 1877, 446.

5) Lunge und Petri, Berl. Ber. (1877) 10, 1275.

unter ihrem Siedepunkt (lebhaft bei etwa 145°); ihr specifisches Gewicht ist bei 21° = 1,201 (Mendelejeff[1]) in gesättigter alkoholischer Lösung = 1,297—1,288, in Olivenöl = 1,291[2]), bei der Temperatur ihres Schmelzpunktes = 1,0838 (Kopp). Ihre Dampfdichte wurde von Mitscherlich = 4,27, von V. und C. Meyer[3]) im Diphenylamindampf = 4,24 gefunden, während die Berechnung 4,22 verlangt. Die reine Säure ist geruchlos; die aus Benzoëharz durch Sublimation dargestellte riecht durch anhaftende Verunreinigungen angenehm aromatisch, die aus Harn bereitete behält hartnäckig einen unangenehmen, phenolartigen und an Harn erinnernden Geruch bei.

Die Benzoësäure löst sich ziemlich leicht in siedendem, weniger in kaltem Wasser. Nach Bourgoin[4]) lösen 1000 Theile Wasser bei 0°: 1,70, bei 10°: 2,10, bei 15°: 2,45, bei 20°: 2,90, bei 30°: 4,10, bei 50°: 7,75, bei 100°: 58,75 Theile Benzoësäure. 100 Theile Aether lösen 31,35; 100 Theile Alkohol von 90 pct.: 41,62; 100 Theile absoluter Alkohol: 46,68 Theile Benzoësäure bei 15°; siedender Alkohol löst etwa doppelt so viel.

Von concentrirter Schwefelsäure von fetten und flüchtigen Oelen wird sie mit Leichtigkeit aufgenommen. Sie schmeckt sauer und stechend; die wässerige Lösung röthet Lakmus, aber nicht Veilchensaft. Die Dämpfe der Benzoësäure, in geringerem Maasse die der siedenden wässrigen Lösung, greifen die Augen heftig an und reizen zum Husten. Die Benzoësäure ist mit den Wasserdämpfen leicht flüchtig. Nach Nölting geht 1 gr mit 2 Liter Wasser beim Kochen über. Die reine Säure schmilzt nicht unter Wasser; gewisse Verunreinigungen, selbst in sehr geringer Menge, ertheilen ihr die Eigenschaft, unter Wasser zu schmelzen, machen sie in Wasser leichter löslich und veranlassen die Bildung kleinerer Krystalle. Diese Beobachtungen führten zu der jetzt als irrig erkannten Annahme, die Benzoësäure von gewissem Ursprung sei eine von der gewöhnlichen Benzoësäure verschiedene Modification, die längere Zeit als Salylsäure[5]) bezeichnet wurde. Uebrigens kann eine derartige verunreinigte Benzoësäure leicht durch Destillation mit Wasserdämpfen oder durch Behandeln mit übermangansaurem Kalium gereinigt werden.

2021. Umwandelungen und Zersetzungen.

Die Benzoësäure zerfällt, wenn sie, mit viel Bimsstein gemengt, stark erhitzt wird, oder wenn man ihren Dampf über glühenden Bimsstein leitet, in Benzol und Kohlensäure:

$$C_6H_5.COOH = C_6H_6 + CO_2$$

---

1) Mendelejeff, Jahresbericht 1858, 274.

2) Schröder, Berl. Ber. (1879) **12**, 562.

3) V. und C. Meyer, Berl. Ber. (1878) **11**, 2258.

4) Bull. soc. chim. (1879) **31**, 53; Berl. Ber. (1879) **12**, 382 und 2379; vergl. auch Ost, Berl. Ber. (1878) **11**, 1135.

5) Vergl. bes. Kolbe und Lautemann, Ann. Ch. (1860) **115**, 187. Kekulé, ibid. (1861) **117**, 159. Griess, ibid. (1861) **117**, 34. Reichenbach und Beilstein, ibid. (1864) **132**, 309. Kolbe, J. pr. Ch. (1875) N. F. **12**, 151.

Wird sie jedoch in Dampfform durch eine sehr stark erhitzte Röhre geleitet, so wird sie unter Abscheidung von Graphit in Wasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Diphenyl zerlegt (G. Schultz[1]).

Leichter und vollständiger geht die Zersetzung der Benzoësäure in Kohlensäure und Benzol von statten, wenn sie, mit Aetzkalk oder Baryt gemischt, der Destillation unterworfen (Mitscherlich[2]) oder mit Aetznatron geschmolzen wird (Barth und Schreder[3]). Bei beiden Reactionen treten, wie leicht verständlich, stets kleine Mengen von Diphenyl auf (Brönner[4]).

Von Oxydationsmitteln wird die Benzoësäure nur schwierig angegriffen. Wässrige Chromsäurelösung z. B. wirkt nicht darauf ein. Wenn Oxydation stattfindet, z. B. bei der Anwendung von Ozon in alkalischer Lösung (v. Gorup-Besanez[5]), so zerfällt sie zum grössten Theil in Wasser und Kohlensäure. Bleisuperoxyd und Schwefelsäure liefert Bernsteinsäure[6]). Durch Oxydation mittelst Mangansuperoxyd und Schwefelsäure wird nach Carius[7]) Kohlensäure, Ameisensäure, eine kleine Menge von Phtalsäure: $C_6H_4(CO_2H)_2$, und nach Oudemans[8]) auch die isomere Terephtalsäure gebildet. Durch Elektrolyse[9]) erfährt sie ebenfalls Oxydation. Durch Reduction kann aus Benzoësäure zunächst Benzaldehyd entstehen, dann Benzylalkohol, ausserdem kann die Benzoësäure, wie es scheint durch theilweise Auflösung des Benzolkerns, Wasserstoff aufnehmen und so eine wasserstoffreichere Säure erzeugen. Baeyer[10]) erhielt Benzaldehyd, indem er Benzoësäure in Dampfform über erhitzten Zinkstaub leitete; Kolbe[11]) und nach ihm Herrmann[12]) reducirten die Benzoësäure in saurer Lösung mittelst Natriumamalgam; sie beobachteten die Bildung von Benzylalkohol, von einem Körper: $C_{14}H_{14}O_2$, und ausserdem von Benzoleïnsäure: $C_7H_{10}O_2$. Erhitzt man Benzoësäure mit viel Jodwasserstoffsäure, so findet nach Berthelot[13]) vollständige Reduction statt; es entsteht als normales Product Heptan: C_7H_{16}, und ausserdem, aus dem durch Spaltung entstandenen Benzol, auch Hexan: C_6H_{14}; mit wenig Jodwasserstoff wird Toluol gebildet.

Chlor oder Chlorgemische und ebenso Brom wirken substituirend und erzeugen gechlorte oder gebromte Benzoësäuren (§§. 2089—2111). Jod ver-

---

[1]) G. Schultz, Ann. Ch. (1874) **174**, 202.
[2]) Mitscherlich, Ann. Ch. (1834) **9**, 39.
[3]) Barth und Schreder, Berl. Ber. (1879) **12**, 1256.
[4]) Brönner, Ann. Ch. (1869) **151**, 50.
[5]) v. Gorup-Besanez, Ann. Ch. (1863) **125**, 207.
[6]) Jahresbericht 1866, 397.
[7]) Carius, Ann. Ch. (1868) **148**, 50. Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 505.
[8]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 84.
[9]) Bourgoin, Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 567. Berthelot, Jahresbericht 1868, 409.
[10]) Baeyer, Ann. Ch. (1866) **140**, 295.
[11]) Kolbe, ibid. (1861) **118**, 122.
[12]) Herrmann, ibid. (1864) **132**, 75.
[13]) Berthelot, Jahresbericht 1867, 346.

hält sich bei Gegenwart von Quecksilberoxyd indifferent[1]), mit Jod und Jodsäure entsteht Jodbenzoësäure (§. 2113). Durch starke Salpetersäure, durch ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure, oder Salpeter und Schwefelsäure werden nitrirte Benzoësäuren gebildet (§. 2116). Schwefelsäureanhydrid oder rauchende Schwefelsäure bilden Sulfobenzoësäure (§. 2192). Wird Benzoësäure mit Phosphorsuperchlorid zusammengebracht, so entsteht Benzoylchlorid (§.2036) (Cahours[2]); die Chloride des Schwefels wirken in derselben Richtung (Carius[3]): es entsteht Benzoylchlorid, Salzsäure und schweflige Säure. Durch Behandeln des Kaliumsalzes der Benzoësaure mit Bromcyan erhielt Cahours Benzonitril (§. 2083); das Natriumsalz liefert nach Schützenberger bei der Einwirkung von Chlorjod benzoësaures Jod (§. 2040), resp. dessen Zersetzungsproducte; die freie Säure erzeugt nach Stenhouse[4]) mit Chlorjod in wässriger Lösung gechlorte Benzoësäure. Nach Phipson[5]) giebt Benzoësäure (3 Molecüle) beim Erhitzen mit Glucose (1 Molecül) und Schwefelsäure eine schön blutrothe Färbung, die nach einiger Zeit braun, dann schwarz wird. Beim Erhitzen von Benzoësäure, Benzol und Phosphorsäureanhydrid während einiger Stunden auf 180—200° entsteht nach Kollarits und Merz[6]) Benzophenon: $C_6H_5.CO.C_6H_5$, mit Dimethylanilin entsteht nach O. Fischer[7]) unter denselben Bedingungen: Benzoyldimethylanilin: $C_6H_5CO.C_6H_4.N{\scriptstyle CH_3 \atop CH_3}$. Aus Benzoësäure und Phenylsenföl erhielt Losanitsch[8]) beim Erhitzen auf 130—140° Dibenzanilid: $C_6H_5N{\scriptstyle C_7H_5O \atop C_7H_5O}$. — Beim Erwärmen von Benzoësäure oder deren Salzen mit Sulfocyanaten entsteht Benzonitril (resp. Benzamid). Nach Pfankuch[9]) soll bei der Destillation von benzoësaurem Baryum mit Rhodanbaryum neben Benzonitril und Tolan ein Nitril entstehen, das in Benzacrylsäure: $C_6H_5.C_2H_2.COOH$, übergeht. Williams[10]) erhielt hierbei jedoch, neben Schwefelwasserstoff, Blausäure und Kohlenwasserstoffen (z. B. Tetraphenylmethan), Benzonitril; Purper aus Benzoësäure und Rhodanammonium, neben COS, H_2S, NH_3 und CO_2, Benzamid; Letts[11]) bei der Destillation von 2 Molecülen Benzoësäure mit 1 Molecül Schwefelcyankalium 80 pct. der theoretischen Ausbeute an Benzonitril.

---

1) P. Weselsky, Ann. Ch. (1874) **174**, 99.
2) Ann. chim. phys. (1848) [3] **23**, **334**; vergl. auch Beketoff, Ann. Ch. (1859) **109**, 256; Berl. Ber. (1869) **2**, 81. Friedel, Berl. Ber. (1869) **2**, 80.
3) Carius, Ann. Ch. (1858) **106**, 291.
4) Stenhouse, Jahresbericht 1864, 343.
5) Phipson, J. Ch. Soc. [2] **2**, 1145.
6) Zeitschr. f. Ch. (1871) N. F. **7**, 705. Berl. Ber. (1872) **5**, **447**.
7) O. Fischer, Berl. Ber. (1877) **10**, 958.
8) Losanitsch, Berl. Ber. (1873) **6**, 176.
9) J. pr. Ch. (1873) N. F. **6**, 114.
10) Williams, Purper; vergl. Kekulé, Berl. Ber. (1873) **6**, 110.
11) Letts, Berl. Ber. (1872) **5**, 673.

Abkömmlinge der Benzoësäure. 2022.

Die Metamorphosen, welche mit der Benzoësäure vor sich gehen können, sind, wie sich aus dem §. 2019 Gesagten schon ergiebt, wesentlich zweifacher Art. Bei einer Klasse von Abkömmlingen ist die Phenylgruppe: C_6H_5, unverändert geblieben und nur die Carboxylgruppe: COOH, in irgend einer Weise umgestaltet. Bei der zweiten Klasse sind dagegen die Wasserstoffatome der Phenylgruppe durch Atome anderer Elemente oder durch Atomgruppen substituirt.

I. Metamorphosen durch Veränderung der Carboxylgruppe.

Die Umwandlungen, welche in der Carboxylgruppe der Benzoësäure vor sich gehen können, lassen sich leicht aus der Constitution dieser Gruppe ableiten. Sie zerfallen in drei Gruppen:

1) Das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe wird durch Metalle oder durch Alkoholradicale vertreten. Es entstehen so die Salze und Aether der Benzoësäure, die §§. 2023—2034 beschrieben sind.

2) Die einwerthige Hydroxylgruppe: OH, wird durch einwerthige Atome oder Atomgruppen ersetzt. Dann bleibt von der Benzoësäure der Rest: $C_6H_5.CO = C_7H_5O$, der das Verhalten eines einwerthigen Radicals zeigt und Benzoyl genannt wird. Die so entstehenden Verbindungen, die den früher abgehandelten Acetylverbindungen (Radical Acetyl: $CH_3.CO$) völlig analog sind, werden als Benzoylverbindungen bezeichnet und §§. 2035—2069 abgehandelt.

3) Das durch zwei Valenzen gebundene Sauerstoffatom wird durch andere Elemente ersetzt. So entstandene Verbindungen enthalten also nicht mehr das einwerthige sauerstoffhaltige Radical Benzoyl, sondern nur noch den Rest: $C_6H_5.C\equiv$, der die Rolle eines dreiwerthigen Radicals spielt und als Benzenyl bezeichnet wird. Derartige Abkömmlinge der Benzoësäure sind §§. 2070—2086 unter der Bezeichnung Benzenylverbindungen zusammengestellt.

Dabei bedarf es kaum der besonderen Erwähnung, dass auch in den Salzen und Aethern (Nr. 1) und ebenso in den oben als Benzoylverbindungen bezeichneten Körpern (Nr. 2) der dreiwerthige Rest der Benzenylverbindungen (Nr. 3) enthalten und ebenso, dass in den Salzen und Aetherarten das sauerstoffhaltige, einwerthige Radical der Benzoylverbindungen vorhanden ist. Man sieht auch leicht ein, dass die Trennung der Salze und Aether von den übrigen Benzoylverbindungen einigermassen willkürlich ist, denn ein Aether der Benzoësäure, der bei der hier bevorzugten Auffassung als Benzoësäure betrachtet werden kann, deren Wasserstoff durch den Rest eines Alkohols (ein Alkoholradical) vertreten ist, kann ebensowohl als ein Abkömmling des Alkohols aufgefasst werden, als ein Alkohol, in welchem Wasserstoff durch einen Rest der Benzoësäure, durch Benzoyl, ersetzt ist.

II. Metamorphosen durch Veränderung der Phenylgruppe (und eventuell der Carboxylgruppe). Substitutionsproducte.

Die Substitutionsproducte der Benzoësäure, auf welche zunächst das bei den einbasischen aromatischen Säuren im allgemeinen Gesagte (§. 2018, II) anwendbar ist, werden in derselben Art wie die des Benzols (§. 1612), Anilins (§. 1688), Phenols (§. 1783) oder anderer den aromatischen Kern enthaltender Körper erhalten. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom werden Chlor- oder Brombenzoësäure gebildet. Jod und Jodsäure liefert Jodbenzoësäure. Schwefelsäure führt die Benzoësäure in Sulfosäuren über. Mit Hülfe von Salpetersäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, oder Salpeter und Schwefelsäure erhält man Nitrobenzoësäuren, aus denen durch Reduction Azo-, Azoxy- und Amidobenzoësäuren dargestellt werden können. Aus letzteren entstehen dann mit salpetriger Säure Diazo- und Diazoamidoverbindungen.

Ausserdem kennt man zahlreiche Substitutionsproducte, welche gleichzeitig Brom oder Chlor und die Nitrogruppe oder Amidogruppe oder die Sulfogruppe enthalten.

Aus vielen dieser substituirten Benzoësäuren hat man durch Veränderung der Carboxylgruppe Derivate substituirter Benzoësäuren darstellen können. Viele solche Substitutionsproducte von Derivaten der Benzoësäure sind auch auf dem Weg der Substitution aus Derivaten der Benzoësäure erhalten worden.

Alle diese Substitutionsproducte sind §§. 2087—2198 beschrieben.

2023. Salze und Aether der Benzoësäure.

Benzoësaure Salze.

Die Benzoësäure ist eine ziemlich starke Säure und zersetzt mit Leichtigkeit die kohlensauren Salze in wässriger Lösung. In alkoholischer Lösung fällt Kohlensäure kohlensaures Kalium aus benzoësaurem Kalium. Sie ist einbasisch, liefert indess, ähnlich wie die Essigsäure, einige übersaure Salze. Die meisten Benzoate sind in Wasser und auch in Alkohol löslich. Von Thierkohle werden einige, z. B. das benzoësaure Natrium und Baryum vollständig zurückgehalten, das Calciumsalz sogar zerlegt, so dass man mit Aether die Benzoësäure ausziehen kann (Leo Liebermann[1]). Das Verhalten der benzoësauren Salze gegen Hitze soll weiter unten ausführlich besprochen werden.

Das benzoësaure Ammoniak: $C_6H_5.CO_2(NH_4)$, bildet rhombische zerfliessliche Krystalle; die wässrige Lösung liefert schon beim Verdunsten unter Ammoniakverlust das weniger lösliche übersaure Salz: $C_6H_5.CO_2(NH_4) + C_7H_6O_2$, (Berzelius). Das Kaliumsalz: $C_6H_5.CO_2K$, ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt schwer daraus, leichter aus Alkohol. Das Salz mit $3H_2O$ bildet verwitternde Blättchen,

[1]) Leo Liebermann, Wien. Ber. (1877) **75**, 331.

das wasserfreie Salz Nadeln (Sestini[1]). Ein übersaures, in kaltem Wasser wenig lösliches, aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes Salz: $C_7H_6O_2 + C_7H_5O_2K$, wird bei Benzoësäureanhydrid (§. 2038) erwähnt werden.

Das benzoësaure Natrium: $C_6H_5CO_2Na + H_2O$, bildet verwitternde, in Alkohol wenig lösliche Nadeln (Sestini[2]).

Das Kalksalz: $(C_6H_5CO_2)_2Ca + 2H_2O$, löst sich in 29 Theilen kaltem, leichter in heissem Wasser und krystallisirt in rhombischen verwitternden Nadeln (Schabus[3]).

Das Barytsalz: $(C_6H_5CO_2)_2Ba + 3H_2O$, krystallisirt in Nadeln oder harten glänzenden, in kaltem Wasser wenig löslichen Tafeln (Carius und Kämmerer[4]).

Das Magnesiumsalz krystallisirt nach Sestini[2]) mit $3H_2O$, das Zinksalz bildet schiefe Prismen oder glänzende Blätter.

Das benzoësaure Eisen fällt als voluminöser röthlichgelber Niederschlag bei Zusatz von Eisenchlorid zu einem löslichen benzoësauren Salz.

Das benzoësaure Silber: $C_6H_5CO_2Ag$, wird durch Fällung als käsiger Niederschlag erhalten, der sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten platte Nadeln liefert. Das Salz ist auch in Alkohol löslich.

Das Kupfersalz ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt in Nadeln oder Blättchen mit $2H_2O$ (Sestini).

Das Bleisalz wird aus heissen Lösungen als krystallinisches Pulver gefällt.

Das Quecksilberoxydsalz: $(C_7H_5O_2)_2Hg + H_2O$, bildet in kaltem Wasser fast unlösliche, in heissem ziemlich lösliche Nadeln.

Die übrigen zahlreichen Salze bieten nichts Bemerkenswerthes.

Zersetzungen der Benzoësäure-Salze. 2024.

Das Verhalten der Benzoësäure-Salze gegen die verschiedenen Agentien ist meistens dem der freien Säure gleich, bei der Einwirkung starker Hitze zeigen sich jedoch bemerkenswerthe Unterschiede, welche auf dem verschiedenen Verhalten der bezüglichen Metalloxyde (Affinität und Bindungsvermögen für Kohlensäure und Wasser, Wärmeleitungsvermögen etc.) zu beruhen scheinen.

So liefern die benzoësauren Alkalien mit Phosphoroxychlorid: Benzoylchlorid und phosphorsaures Salz, mit Phosphorsuperchlorid ebenfalls Benzoylchlorid oder unter bestimmten, später näher zu erörternden Verhältnissen Benzoësäureanhydrid; Schwefelchlorid liefert nach Carius[5]) Benzoylchlorid, Halbchlorschwefel und schwefelsaures Natrium.

Bei der Destillation von Kaliumbenzoat für sich entsteht nach G. Schultz etwas Diphenyl; mit Phenolkalium wird nach Pfankuch[6]) glatt Diphenyl gebildet:

$$C_6H_5.COOK + C_6H_5.OK = C_6H_5.C_6H_5 + K_2CO_3.$$

---

[1]) Sestini, Zeitschr. f. Ch. (1870) N. F. **6**, 668; Berl. Ber. (1870) **3**, 94.

[2]) Sestini, Zeitschr. f. Ch. (1870) N. F. **6**, 668; Berl. Ber. (1870) **2**, 94.

[3]) Jahresbericht 1854, 409.

[4]) Ann. Ch. (1864) **131**, 153.

[5]) Carius, Ann. Ch. (1858) **106**, 291.

[6]) Pfankuch, J. pr. Ch. (1873) N. F. **6**, 110.

Beim Schmelzen von benzoësaurem Kalium mit ameisensaurem Kalium innerhalb gewisser Temperaturgrenzen entsteht Terephtalsäure und die isomere Isophtalsäure (V. v. Richter[1]), V. Meyer[2]).

Bei der Destillation mit arseniger Säure entsteht aus Kaliumbenzoat nach d'Arcet: Benzol. Wird benzoësaures Natrium für sich geschmolzen, so wird nach Conrad[3]) Isophtalsäure und Terephtalsäure gebildet. Benzoësaures Ammonium geht bei der trocknen Destillation grösstentheils unzersetzt über und liefert wenig Benzonitril (§. 2083), über dunkelroth glühenden Baryt geleitet, zerfällt es nach Laurent und Chancel[4]) und nach Gerhardt in Benzol und Diphenyl.

Wie oben angegeben, liefert Benzoësäure beim Erhitzen mit gelöschtem Kalk neben geringen Mengen Diphenyl fast quantitativ Benzol. Wird jedoch benzoësaurer Kalk der Destillation unterworfen, so entsteht neben wenig Diphenyl etwas Anthrachinon (Franchimont und Kekulé[5]) und Tetraphenylmethan[6]) ($C_{25}H_{20}$), der Hauptsache nach Benzophenon[7]): $C_6H_5.CO.C_6H_5$, das Phenylketon der Benzoësäure. Ein Gemenge von benzoësaurem Kalk und ameisensaurem Kalk liefert Benzaldehyd[8]) (§. 1996), Gemische von benzoësaurem Kalk mit dem Salz einer Säure aus der Reihe der Essigsäure liefern bei der Destillation gemischte Ketone; bei Anwendung von Kaliumacetat wird beispielsweise Methyl-phenyl-keton $C_6H_5.CO.CH_3$ gebildet.

Das Barytsalz liefert bei der trockenen Destillation dieselben Producte wie das Kalksalz, es wird nach Behr[9]) aber verhältnissmässig mehr Tetraphenylmethan gebildet. Beim Erhitzen mit Schwefel soll das Barytsalz nach Pfankuch[10]) Tolan: $C_6H_5.C \equiv C.C_6H_5$ und schwefelhaltige Körper liefern. Radziszewki und A. Sokolowski[11]) fanden jedoch, dass hiebei Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Benzol, Benzoësäure, Diphenyl, Benzophenon und eine hochsiedende Mercaptanverbindung neben Kohle und Schwefelbaryum entsteht. Nach Znatowicz[12]) wird auch noch Benzaldehyd gebildet. Ueber das aus dem Barytsalz und Sulfocyanaten entstehende Reactionsproduct ist schon früher berichtet worden.

Das Kupfersalz liefert bei der Destillation neben etwas Diphenyl haupt-

---

[1]) V. v. Richter, Berl. Ber. (1873) **6**, 876, 1348.
[2]) V. Meyer, ibid. (1873) **6**, 1146.
[3]) Conrad, ibid. (1873) **6**, 1395.
[4]) Laurent und Chancel, Ann. Ch. (1848) **64**, 332.
[5]) Franchimont und Kekulé, Berl. Ber. (1872) **5**, 908.
[6]) Behr, ibid. (1872) **5**, 971.
[7]) Peligot, Ann. Ch. (1834) **12**, 39. Chancel, ibid. (1849) **72**. 279, vergl. auch Ann. Ch. (1869) **151**, 50.
[8]) Piria, Jahresbericht 1856, 430.
[9]) Berl. Ber. (1872) **5**, 970.
[10]) J. pr. Ch. (1873) N. F. **6**, 110.
[11]) Berl. Ber. (1874) **7**, 143.
[12]) Ibid. (1874) **7**, 144 Anm.

sächlich benzoësaures Phenyl: $C_6H_5.COO.C_6H_5$, und Phenyläther: $C_6H_5.O.C_6H_5$, (Ettling und Stenhouse[1]), List und Limpricht[2]), Fittig[3]), Hofmeister[4]).

Die Salze des Quecksilberoxyduls und Oxyds sollen beim gelinden Erhitzen theilweise unzersetzt sublimiren (Harff), bei stärkerem in Benzoësäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Quecksilber und Kohle zerfallen (Burkhardt).

Aether der Benzoësäure.

2025.

Als einbasische Säure bildet die Benzoësäure mit den Alkoholen Aetherarten, deren Zusammensetzung sich direct aus der Werthigkeit der betreffenden Alkohole herleiten lässt. In Bezug auf Bildungsweise und auf Verhalten sind diese Benzoësäureäther völlig den Aetherarten analog, welche die einbasischen Säuren aus der Klasse der Fettkörper, z. B. die Essigsäure, zu erzeugen vermögen. Da die Aether der Benzoësäure leicht dargestellt werden können und meist gut charakterisirte, zum Theil sogar krystallisirbare Körper sind, so werden sie häufig benutzt, um gewisse Alkohole oder Phenole nachzuweisen, zu reinigen oder zu trennen.

Aether der Benzoësäure mit Alkoholen aus der Klasse der Fettkörper.

Mit einwerthigen Alkoholen.

Benzoësäure-Methyläther[5]): $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\CH_3\end{matrix}\right\} O = C_6H_5.CO.O.CH_3$, wird am besten durch Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von Benzoësäure in Methylalkohol, Destilliren und Fällen des Destillats mit Wasser erhalten oder auch durch Destillation von Methylalkohol (1 Th.) mit Benzoësäure (2 Th.) und Schwefelsäure (3 Th.). Scharling fand ihn in den Destillationsproducten des Tolubalsams. Er ist eine angenehm balsamisch riechende Flüssigkeit von 1,1026 sp. Gew. (1,0921 nach Mendelejeff, 1,0876 nach Kopp), welche bei 198°,5 (bei 761 mm; 199°,7 Kopp) siedet. Mit Chlor liefert er Salzsäure, Methylchlorid, Benzoësäure und viel Benzoylchlorid.

Benzoësäure-Aethyläther[6]): $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\} O = C_6H_5.CO.O.C_2H_5$, wurde schon von Scheele 1785 durch Destillation von Benzoësäure, Alkohol und Salzsäure dargestellt. Durch directe Einwirkung von Benzoësäure auf Aethyl-

---

1) Ann. Ch. (1845) **53**, 77.

2) Ibid. (1854) **90**, 209.

3) Ibid. (1863) **125**, 329.

4) Ibid. (1871) **159**, 203.

5) Dumas und Peligot, Ann. Ch. (1835) **15**, 37. Malaguti, ibid. (1839) **32**, 53. Scharling, ibid. (1856) **92**, 83.

6) Liebig und Wöhler, Ann. Ch. (1832) **3**, 274. Berthelot und Fleurieu, Jahresbericht 1860, 401; Ann. Ch. (1861) Suppl. I. 271. Malaguti, ibid. (1839) **32**, 43. Naumann, Ann. Ch. (1865) **133**, 199. Löwig und Weidmann, Ann. Ch. (1840) **36**, 297. Geuther, Jahresbericht 1868, 513. Schiele, J. pr. Ch. (1871) N. F. **4**, 446.

alkohol wird in der Kälte kein Benzoësäureäthyläther gebildet, bei Zusatz einiger Tropfen Salzsäure (Liebig) oder beim Erhitzen auf 100° findet die Aetherbildung allmählich statt; sie wird durch Anwesenheit von Salzsäure oder Schwefelsäure sehr erleichtert. Aethyläther liefert mit Benzoësäure erst bei 360—400° Benzoësäureäthyläther (Berthelot). Der Aether entsteht leicht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid, Benzoësäureanhydrid etc. auf Alkohol, ferner aus Benzonitril, Alkohol und Salzsäure oder Schwefelsäure (Beckurts und Otto).

Da das Benzoylchlorid leichter auf Alkohol als auf Wasser, selbst lauwarmes, einwirkt, so ist die Benzoësäureätherbildung nach Berthelot[1]) sehr geeignet, selbst Spuren von Alkohol in einer Flüssigkeit nachzuweisen. Die Reaction ist noch sehr empfindlich bei 20—25 ccm Wasser, die $^1/_{100}$ Alkohol enthalten. Selbst bei $^1/_{1000}$ Alkohol lässt sich der Geruch des Aethers — nach Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids mit Kalilauge — noch deutlich wahrnehmen.

Gemäss den neuen Anschauungen von Henry[2]) über Aetherbildung wäre die Entstehung des Benzoësäureäthyläthers aus Alkohol und Benzoësäure in Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure nicht allein auf eine einfache Wasserentziehung zurückzuführen, wie es die Gleichung:

$$C_6H_5.COOH + C_2H_5.OH = C_6H_5.COO.C_2H_5 + H_2O$$

ausdrückt. Es müsse vielmehr angenommen werden, dass zunächst als Zwischenproducte Derivate des dreiwerthigen Benzenyls: $C_6H_5C\equiv$, resp. des dreiatomigen Alkohols: $C_6H_5C{\lessgtr}^{OH}_{OH}{}_{OH}$, als dessen Anhydrid die Benzoësäure aufgefasst werden kann, entständen, durch deren Zersetzung die betreffenden Aether gebildet würden. So z. B. liefere Schwefelsäure mit Benzoësäure zuerst einen Körper $C_6H_5C{\lessgtr}^{O}_{H.SO_4}$ $\left[\text{oder } C_6H_5C{\lessgtr}^{H.SO_4}_{H.SO_4}{}_{H.SO_4}\right]$, welcher mit Alkohol in Benzoësäureäther und freie Schwefelsäure zerfalle:

$$C_6H_5C{\lessgtr}^{O}_{H.SO_4} + C_2H_5OH = C_6H_5C{\lessgtr}^{O}_{O.C_2H_5} + H_2SO_4.$$

Oder Benzoësäure und Alkohol gäbe zuerst das Benzenylmonoäthylin: $C_6H_5C{\lessgtr}^{OH}_{OH}{}_{O.C_2H_5}$, aus welchem bei Zusatz von Schwefelsäure das Zwischenproduct $C_6H_5C{\lessgtr}^{H.SO_4}_{OH}{}_{O.C_2H_5}$, gebildet würde, welches erst beim Erwärmen in Benzoësäureäther und Schwefelsäure übergehe.

Darstellung. Man destillirt ein Gemenge von Alkohol (4 Th.), Benzoësäure (2 Th.) und rauchender Salzsäure (1 Th.) zu zwei Drittel ab, giebt das Destillat zurück, destillirt nochmals und scheidet den Aether aus dem Rückstande mit Wasser aus. Oder man erwärmt eine mit Salzsäuregas gesättigte Lösung von 3 Theilen Benzoësäure in 2 Theilen 85procentigem Alkohol längere Zeit und versetzt

[1]) Zeitschr. f. Ch. (1871) N. F. 7, 471. Compt. rend. (1871) 73, 496.
[2]) Jahresbericht 1877, 324; 1878, 516.

dann zur Abscheidung des Aethers mit Wasser. Zur Reinigung wird das Rohproduct mit Sodalösung geschüttelt und nach dem Waschen mit Wasser über Bleioxyd destillirt.

Eigenschaften und Zersetzungen. Der Benzoësäureäthyläther ist eine in Wasser unlösliche, mit Alkohol und Aether mischbare, angenehm riechende Flüssigkeit von 1,0502 sp. Gew. bei 16° nach Linnemann[1]) (1,0517 bei 14°,1 Mendelejeff, 1,048 bei 20° Naumann). Er siedet nach Linnemann bei 211°,16 (213°,4 bei 760 mm; Kopp; 213° bei 751 mm; Naumann). Er ist mit den Wasserdämpfen reichlich flüchtig, indem 1 Vol. des Aethers mit 5,8 Vol. Wasser destillirt.

Der Aether verbindet sich, sowie der Benzoësäuremethyläther, nach Demarçay[2]) mit Titanchlorid: $TiCl_4$, unter Wärmentwicklung zu einer der drei Verbindungen (in denen E den Aether bedeuten soll):

$$E.2TiCl_4, \quad E.TiCl_4 \text{ oder } E_2.TiCl_4.$$

Diese Verbindungen sind fest, blassgelb, krystallinisch und nicht unzersetzt flüchtig. Bei der wiederholten Destillation der Aethylätherverbindung wird ein Körper von der Zusammensetzung: $[C_6H_5.CO.O.C_2H_5].TiCl_4.[C_6H_5.COCl]_2$, erhalten.

Diese Verbindungen werden sämmtlich durch Wasser, Alkohol und feuchte Luft unter Freiwerden des Aethers zersetzt.

Auch mit Aluminiumchlorid verbindet sich der Benzoësäureäthyläther zu einer krystallisirbaren, in Benzol leicht löslichen Verbindung von der Zusammensetzung: $(C_6H_5.CO.C_2H_5)_2.Al_2Cl_6$, die durch Wasser unter Abscheidung des Benzoësäure-äthyläthers zersetzt wird (Gustavson[3]).

Von wässrigem Kali wird der Benzoësäure-äthyläther in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch in benzoësaures Salz und Alkohol zerlegt. Trockener Aetzbaryt wirkt bei 150—180° in derselben Weise (Berthelot und Fleurieu); ein Gemenge von Kalihydrat und Kalkhydrat erzeugt beim Erhitzen benzoësaures und essigsaures Salz (Dumas und Stas). Wässriges oder alkoholisches Ammoniak bilden in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch Benzamid (§. 2046). Chlor wirkt erst bei 60—70°; neben einem complicirt zusammengesetzten chlorhaltigen Körper entstehen wesentlich Benzoylchlorid und Aethylchlorid (Malaguti). Durch Erhitzen mit Brom, zuletzt bis auf 270° erhielt Naumann Benzoësäure und Aethylenbromid. Starke Salpetersäure (E. Kopp) oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure (List und Limpricht) erzeugt (hauptsächlich Meta-)Nitrobenzoësäureäthyläther (§. 2118). Die Einwirkung des Natriums ist von Löwig und Weidmann, die des Natriumäthylats von Geuther, ohne dass bestimmte Resultate erhalten worden wären, untersucht worden. Schiele erhielt beim Erhitzen mit Natrium-

---

[1]) Zeitschr. f. Ch. (1871) N. F. **7**, 573.
[2]) Compt. rend. (1873) **76**, 1414.
[3]) Berl. Ber. (1880) **13**, 157.

äthylat auf 160° benzoësaures Natrium, Aether und über 200—360° siedende Oele.

Benzoësäure-Propyläther: $C_6H_5.CO.O.CH_2.CH_2.CH_3$, ist nach Linnemann [1]) eine farblose, dickliche, sehr stark lichtbrechende, fast geruchlose Flüssigkeit, deren Dampf zum Husten reizt. Er ist in Wasser unlöslich und löst selbst nur wenig Wasser auf. Sein spec. Gew. bei 16° ist 1,0316, sein Siedepunkt 229°,47.

Der Benzoësäure-Isopropyläther: $C_6H_5.CO.O.CH(CH_3)_2$, ist von Silva [2]) dargestellt worden und siedet bei 218°; nach Linnemann [3]) ist er nicht unzersetzt destillirbar, sondern zerfällt in Benzoësäure und Propylen.

Benzoësäure-Normalbutyläther: $C_6H_5.CO.O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$, ist eine dicke, farblose, fast geruchlose, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit, welche bei —20° noch nicht fest wird und bei 247°,32 siedet. Er besitzt fast das gleiche spec. Gew. wie Wasser (nämlich 1,0000 bei 20°) und trennt sich, einmal mit Wasser gemischt, nur schwer von demselben (Linnemann [4]).

Benzoësäure-Gährungs-Amyläther wurde von Rieckher [5]) durch Destillation von Amylalkohol (1 Th.) und Schwefelsäure (2 Th.) mit Benzoësäure oder benzoësaurem Salz erhalten. Friedel und Crafts [6]) beobachteten, dass er beim Erhitzen von Amylalkohol mit Benzoësäureäthyläther auf 217—240° oder neben Essigsäureäthyläther gebildet wird, wenn man Benzoësäureäthyläther mit Essigsäureamyläther auf 300° erhitzt. Er ist eine bei 260°,7 siedende, schwach gelblich gefärbte, durch Kalilauge leicht zersetzliche Flüssigkeit von 0,9925 spec. Gew. bei 14°,4 (Kopp) oder 1,0039 bei 0°.

Ein Benzoësäure-Octyläther: $C_6H_5.CO.O.C_8H_{17}$, ist von Zincke [7]) aus dem Octylalkohol des ätherischen Oels von Heracleum Sphondylium dargestellt worden. Siedepunkt 305—306°.

Den Benzoësäure-Cetyläther: $C_6H_5.CO.O.C_{16}H_{33}$, stellte Becker [8]) durch Erwärmen von Benzoylchlorid mit Cetylalkohol dar; er bildet bei 30° schmelzende, in Aether leicht, in Alkohol schwer lösliche Schuppen.

Benzoësäure-Allyläther [9]): $C_6H_5.CO.O.C_3H_5$, entsteht bei der Einwirkung von Allyljodid auf benzoësaures Silber oder von Benzoylchlorid auf

---

[1]) Ann. Ch. (1872) **161**, 28.
[2]) Ibid. (1870) **154**, 255.
[3]) Ibid. (1872) **161**, 51.
[4]) Ibid. (1872) **161**, 192.
[5]) Ibid. (1848) **64**, 336.
[6]) Jahresbericht 1864, 460.
[7]) Ann. Ch. (1869) **152**, 7.
[8]) Jahresbericht 1857, 446; Ann. Ch. (1857) **102**, 221.
[9]) Zinin, Ann. Ch. (1855) **96**, 362; Hofmann u. Cahours, ibid. (1856) **100**, 358; (1857) **102**, 297. Berthelot, ibid. (1856) **100**, 360.

Allylalkohol und siedet nach Hofmann und Cahours bei 228° (230° nach Berthelot und de Luca).

Mit zweiwerthigen Alkoholen (Glycolen) kann die Benzoësäure offenbar zwei Aetherarten erzeugen; man kennt indessen bis jetzt nur die neutralen Aether. 2026

Aethylen-benzoat, benzoësaures Glycol: $(C_6H_5.CO.O)_2C_2H_4$, wurde von Wurtz[1]) durch Einwirkung von Aethylenbromid auf benzoësaures Silber dargestellt. Es bildet farblose, glänzende, orthorhombische Prismen (Friedel), die bei 67° schmelzen und erst über dem Siedepunkt des Quecksilbers destilliren.

Aethylen-chlorhydrinbenzoat, benzoësalzsaures Glycol: $C_6H_5.CO.O.C_2H_4Cl$, entsteht nach Simpson[2]) beim Einleiten von Salzsäure in ein auf 100° erwärmtes Gemenge von Glycol und Benzoësäure und bildet eine bei 260—270° siedende Flüssigkeit.

Propylen-benzoate. Von den vier theoretisch möglichen isomeren Verbindungen von der Formel: $(C_6H_5.CO.O)_2.C_3H_6$, sind bis jetzt nur drei dargestellt worden.

a) $\begin{matrix} C_6H_5.CO.O.CH_2 \\ C_6H_5.CO.O.CH_2 \end{matrix}>CH_2$ (Normal-Propylen-benzoat), entsteht nach Reboul[3]) aus normalem Propylenbromid und benzoësaurem Silber in Aether und bildet, aus Aether krystallisirt, schuppenförmige, bei 53° schmelzende Krystalle; es wird von Barytwasser leicht zersetzt.

b) $\begin{matrix} C_6H_5.CO.O.CH_2 \\ | \\ C_6H_5.CO.O.CH.CH_3 \end{matrix}$, aus Isopropylenbromid: $CH_2Br.CHBr.CH_3$, und benzoësaurem Silber dargestellt, ist nach Friedel und Silva[4]) eine zähe Flüssigkeit, die selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt und bei 12—14 mm Druck bei 240° siedet.

c) $\begin{matrix} C_6H_5.CO.O \\ C_6H_5.CO.O \end{matrix}>C<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$[5]), entsteht, wenn das aus Aceton sich herleitende Chlorid: $CH_3.CCl_2.CH_3$, oder das entsprechende Chlorjodid auf benzoësaures Silber einwirkt. Es bildet klinorhombische Krystalle (Friedel), die bei 69—71° schmelzen und beim Zersetzen mit Kali neben benzoësaurem Salz Aceton liefern.

---

[1]) Jahresbericht 1859, 486.

[2]) Ibid. 1859, 489; Ann. Ch. (1860) **113**, 115.

[3]) Compt. rend. (1874) **79**, 169; vergl. auch Berl. Ber. (1871) **4**, 550.

[4]) Zeitschr. f. Ch. (1871) N. F. **7**, 489; vergl. auch Mayer, Ann. Ch. (1865) **133**, 255.

[5]) Oppenheim, Jahresbericht 1868, 339. Ann. Ch. (1868) Suppl. **6**, 361. Friedel und Silva, Zeitschr. f. Ch. (1871), N. F. **7**, 489.

2027. Mit mehrwerthigen Alkoholen.

Glycerinäther[1]) der Benzoësäure sind verhältnissmässig wenig untersucht.

Das einfach-benzoësaure Glycerin erhielt Berthelot, indem er Glycerin mit Benzoësäure 48 Stunden auf 120—150° erhitzte, als ein gelbliches, zähes Oel von bitterm aromatischem Geschmack und schwach balsamischem Geruch, welches bei 16°,5 ein spec. Gew. von 1,228 besitzt. Es ist leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff löslich und beginnt bei 230° unter Zersetzung zu destilliren.

Das dreifach-benzoësaure Glycerin: $(C_6H_5.CO.O)_3.C_3H_5$, durch Erhitzen von Glycerin mit 15—20 Th. Benzoësäure auf 250° erhalten, bildet leicht schmelzbare Nadeln.

Ein benzoë-salzsaures Glycerin (Benzoylchlorhydrin): $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO.O\\HO\\Cl\end{matrix}\right\}C_3H_5$, wird als Oel erhalten, wenn man Salzsäure auf ein Gemisch von Glycerin und Benzoësäure einwirken lässt.

Das Benzoyldichlorhydrin: $C_6H_5.CO.O.C_3H_5Cl_2$, bildet sich nach Truchot[2]), wenn Epichlorhydrin mit Benzoylchlorid auf 180° erhitzt wird.

Einen Aether des Glycerins mit Benzoësäure und Bernsteinsäure will van Bemmelen[3]) durch Erhitzen der drei Substanzen auf 200° erhalten haben.

Ein Benzoësäureäther des vierwerthigen Erythrits (§. 1312) ist von Berthelot[4]) dargestellt worden. Derselbe Chemiker erhielt ferner durch Erhitzen von Benzoësäure mit den sechswerthigen Alkoholen Mannit (§. 1353) und Dulcit (§. 1358) und auch mit Pinit (§. 1359) ätherartige Verbindungen[5]). Er fand weiter, dass auch die wahren Zuckerarten, namentlich die Glycose, mit Benzoësäure derartige Verbindungen zu bilden im Stande sind[6]).

Endlich hat Berthelot[7]) auch aus Borneol (§. 1548), welches in vieler Hinsicht ein den Alkoholen ähnliches Verhalten zeigt, durch Erhitzen mit Benzoësäure eine Aetherart darstellen können.

2028. Aether der Benzoësäure mit aromatischen Alkoholen.

Von den Benzoësäureäthern einwerthiger aromatischer Alkohole ist nur der des Benzylalkohols und des Sycocerylalkohols mit Sicherheit bekannt.

---

[1]) Berthelot, Ann. Ch. (1853) **88**, 311; (1854) **92**, 302.
[2]) Truchot, ibid. (1866) **138**, 297.
[3]) J. pr. Ch. (1856) **69**, 84.
[4]) Jahresb. 1855, 677.
[5]) Ibid. 1855, 677 u. 1856, 660.
[6]) Ibid. 1855, 678 u. 1860, 509.
[7]) Ibid. 1858. 419.

Benzoësäure-Benzyläther: $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_7\end{matrix}\right\}O = C_6H_5.CO.O.CH_2.C_6H_5$, von Kraut[1]) im ölartigen Theil des Perubalsams (Cinnamëin) gefunden, wurde von Cannizzaro[2]) durch Einwirkung von Benzoylchlorid und auch von Benzoësäureanhydrid auf Benzylalkohol dargestellt. Er krystallisirt in schneeweissen Nadeln, bisweilen in Rhomboëdern; er schmilzt bei etwa 20° und wird dann erst in einer Kältemischung wieder fest. Siedepunkt 303—304° (corr.), spec. Gew. 1,114 bei 18°,5 (Kraut).

Ueber Benzoësäure-Cumyläther: $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_{10}H_{13}\end{matrix}\right\}O$ (vgl. §. 1993), liegen nur unbestimmte Angaben von Church[3]) vor.

Benzoësäure-Sycoceryläther: $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_{18}H_{29}\end{matrix}\right\}O$, ist von De la Rue und Müller[4]) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Sycocerylalkohol (§. 1994) dargestellt worden. Er krystallisirt in kleinen Prismen.

Ueber Verbindungen, die als Benzoësäureäther zweiwerthiger aromatischer Alkohole angesehen werden können, liegen folgende Angaben vor:

Benzoësäure-Benzylenäther: $\left.\begin{matrix}C_7H_6\\(C_7H_5O)_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5.CO.O\\C_6H_5.CO.O\end{matrix}\right\}CH.C_6H_5$, entsteht nach Engelhardt[5]) beim Vermischen von Benzylenchlorid (§. 1999) mit benzoësaurem Silber, als ölartige, allmählich erstarrende Masse. Er bildet geruchlose, durchsichtige, bei 50° schmelzende Krystalle, welche in Wasser und verdünntem Ammoniak unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Benzoësäure-Cumylenäther: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{12}\\(C_7H_5O)_2\end{matrix}\right\}O_2$, von Tüttscheff[6]) in entsprechender Weise aus Cumylenchlorid (§. 2014) dargestellt, bildet farblose, glänzende, bei 88° schmelzende Nadeln.

Benzoësäure-äther der Phenole. 2029.

Die mit den Alkoholen aus der Klasse der Fettkörper in vieler Hinsicht ähnlichen Oxyderivate des Benzols (§. 1770) erzeugen bei der Einwirkung von Benzoylchlorid leicht Benzoylderivate.

Benzoësäure-Phenol: $C_6H_5.CO.O.C_6H_5$, wurde schon 1845 von Ettling[7]) und später von Stenhouse[8]) durch trockene Destillation von benzoësaurem Kupfer erhalten. Laurent und Gerhardt[9]) bereiteten die Verbindung

[1]) Ann. Ch. (1869) **152**, 131. Jahresb. 1869, 580.
[2]) Ann. Ch. (1854) **90**, 254.
[3]) Jahresb. 1863, 354.
[4]) Ibid. 1861, 641.
[5]) Ibid. 1857, 471. Wicke, Ann. Ch. (1857) **102**, 356.
[6]) Ann. Ch. (1859) **109**, 367.
[7]) Ibid. (1845) **53**, 87.
[8]) Ibid. (1845) **53**, 91; **55**, 10.
[9]) Ibid. (1850) **75**, 75; (1853) **87**, 161.

zuerst durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenol und nannten sie Benzophenid. List und Limpricht [1]) zeigten später, dass beide Körper und auch eine Substanz, welche Gerhardt durch Destillation von Benzoësäure-Salicylsäure erhalten hatte, identisch sind. Nach Guareschi [2]) entsteht Benzoësäurephenol auch beim Erhitzen von Benzamid mit Salicylsäuremethyläther oder Phenol.

Das Benzoësäure-Phenol bildet sich leicht, wenn Phenol mit Benzoylchlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt wird. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt in langen, glänzenden, bei 71° schmelzenden Säulen. Von wässrigem Kalihydrat wird es erst bei 150°, von alkoholischem schon in der Kälte in benzoësaures Kali und Phenolkali zerlegt. Schwefelsäure löst es in der Wärme auf unter Bildung von Benzoësäure und Phenolsulfosäure. Mit Benzoylchlorid und Zink liefert es Benzoylphenol-benzoat, welches als Benzoyläther des Oxybenzophenons bei diesem besprochen wird.

Substitutionsproducte des Benzoësäure-Phenols sind einerseits aus Benzoësäure-phenol durch Einwirkung von Chlor, Brom oder Salpetersäure, andrerseits aus substituirten Phenolen durch Behandlung mit Benzoylchlorid dargestellt worden. Für die nach der letzteren Reaction bereiteten Körper ergiebt sich aus der Bildungsweise, dass der Benzolrest des Phenols durch Substitution modificirt ist; für die aus Benzoësäure-phenol durch Substitution entstehenden Abkömmlinge zeigt die Spaltung durch alkoholisches Kali, ob die Vertretung im Benzolrest des Phenols oder in demjenigen der Benzoësäure erfolgt ist. An dieser Stelle sind nur die Benzoësäureverbindungen der substituirten Phenole zu besprechen.

Benzoësäure-Chlorphenol. Durch längeres Einleiten von Chlor in Benzoësäure-phenol erhielt Stenhouse [3]) ein festes und ein flüssiges Substitutionsproduct. Das feste bildet grosse platte Krystalle, die bei 84° schmelzen und in Prismen sublimiren; es enthält wenig mehr als 1 Atom Chlor; das flüssige Product scheint ein Gemenge von zweifach- und dreifachgechlortem Phenolbenzoat zu sein. Beide geben mit Kali Benzoësäure.

Benzoësäure-Bromphenole wurden von List und Limpricht [4]) in Form langer, dendritisch vereinigter Nadeln erhalten, das zweifachgebromte Phenolbenzoat in nahezu reinem, das einfachgebromte nur in unreinem Zustande. Beide liefern mit alkoholischem Kali Benzoësäure und gebromte Phenole. Durch Behandlung dieser Producte mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht Meta-Nitrobenzoësäure-dibromphenol (§. 2119).

---

[1]) Ann. Ch. (1854) **90**, 190.
[2]) Ibid. (1874) **171**, 143; Gazz. chim. (1873) **3**, 398.
[3]) Ann. Ch. (1845) **53**, 95.
[4]) Ibid. (1854) **90**, 196.

Benzoësäure-Dinitrophenol: $C_6H_3\begin{cases}[1]O.CO.C_6H_5\\ [2]NO_2\\ [4]NO_2\end{cases}$, erhielten Laurent und Gerhardt[1]) durch Erhitzen von Dinitrophenol (§. 1796) mit Benzoylchlorid und Umkrystallisiren aus Weingeist in gelben rhombischen Blättchen, die unlöslich in Wasser und fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol sind. In entsprechender Weise stellten sie aus Pikrinsäure (§. 1798) das Benzoësäure-Trinitrophenol: $C_6H_2\begin{cases}[1]O.CO.C_6H_5\\ [2]NO_2\\ [4]NO_2\\ [6]NO_2\end{cases}$, dar. Dasselbe bildet goldgelbe, stark glänzende rhombische Blätter, welche sich in Wasser und Alkohol nicht, wenig in kaltem, besser in heissem Aether lösen und bei starkem Erhitzen verpuffen.

Vom Benzoësäure-Phenol sich herleitende Sulfosäuren sind von Engelhardt und Latschinoff[2]) eingehender untersucht worden. Beim Behandeln von Benzoësäure-Phenol in der Kälte mit Schwefelsäureanhydrid entsteht, neben wenig Di- und vielleicht auch Trisulfosäure, der Hauptsache nach die Monosulfosäureverbindung. Tritt bei der Reaction Erwärmung ein, so findet Spaltung in Sulfobenzoësäure (§. 2192) und Phenoldisulfosäure (§. 1941) statt. Eine mit der erwähnten Benzoësäure-Phenolsulfosäure: $C_6H_5.CO.O.C_6H_4SO_3H$, identische Verbindung entsteht leichter aus Phenolparasulfosäure beim Erhitzen des Kaliumsalzes derselben mit Benzoylchlorid.

Das so erhaltene benzoësäure-phenolparasulfosaure Kalium ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, auch in Weingeist löslich und bildet lange Nadeln. Beim Erwärmen mit Salzsäure oder Kaliumcarbonat entsteht Benzoësäure. Das Barytsalz bildet büschelförmig gruppirte, in Wasser wenig lösliche Nadeln. Das Kalksalz verhält sich diesem ähnlich, das in Wasser schwer lösliche Bleisalz krystallisirt mit 1 Molecül H_2O, das mit 3 Molecülen H_2O krystallisirende Kupfersalz bildet blaue, das Silbersalz weisse Blättchen.

Aus Phenolorthosulfosäure konnte durch Behandeln mit Benzoylchlorid keine mit der obigen isomere Säure erhalten werden; es entstand vielmehr eine indifferente, nicht näher untersuchte Verbindung.

Auf das Kaliumsalz der Phenoldisulfosäure: $C_6H_3\begin{cases}SO_3K\\ SO_3K\\ OH\end{cases}$, wirkt nach Engelhardt und Latschinoff[3]) Benzoylchlorid nicht ein, wird letzteres jedoch mit dem Trikaliumsalz: $C_6H_3(SO_3K)_2OK$, auf 150° erhitzt, so entsteht Benzoësäureanhydrid.

Benzoësäure-Kresol. Die Benzoylderivate der drei isomeren

---

[1]) Ann. Ch. (1850) **75**, 77.
[2]) Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 75.
[3]) Ibid. (1868) N. F. **4**, 270.

Kresole (vgl. §. 1832) sind von Engelhardt und Latschinoff[1]) dargestellt worden. Dem bei 199° siedenden Para-Kresol entspricht ein aus Aether und Alkohol in schönen sechsseitigen Tafeln krystallisirendes, bei 70° schmelzendes Benzoyl-Para-Kresol. Das dem Ortho-Toluidin entsprechende, bei 186° siedende Ortho-Kresol erzeugt ein ölförmiges, in Aether leicht lösliches Benzoyl-Ortho-Kresol. Beide Benzoylkresole liefern beim Erwärmen mit Kalilauge neben Benzoësäure die ensprechenden Kresolmodificationen und da die beiden Benzoylverbindungen durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das rohe Kresol des Steinkohlentheeröls, welches wesentlich Ortho- und Parakresol enthält, neben einander entstehen, und wegen der Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften von einander getrennt werden können, so wird durch ihre Darstellung und Zerlegung eine Trennung der beiden Kresole möglich. Aus der dritten Modification des Kresols, dem aus Thymol (§. 1835) darstellbaren, bei 188—191° siedenden Meta-Kresol entsteht durch Benzoylchlorid das Benzoyl-Meta-Kresol; es siedet bei 290—300°, schmilzt bei 38° und erstarrt zu einer weissen krystallinischen Masse.

Benzoësäure-Thymol erhielten Engelhardt und Latschinoff[2]). Ein Benzoësäure-Nitrosothymol entsteht nach R. Schiff[3]) bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Kaliumsalz des Nitrosothymols und bildet aus Alkohol oder Chloroform krystallisirt gelbe, glänzende, bei 110° schmelzende Nadeln.

Auch mehrwerthige Phenole, also Bioxyderivate und Trioxyderivate, etc. des Benzols sind fähig, bei Einwirkung von Benzoylchlorid Benzoylderivate zu erzeugen, indem, unter Austritt von Salzsäure, der Wasserstoff des Wasserrestes durch den Benzoësäurerest: $C_6H_5.CO$, ersetzt wird.

Aus Brenzcatechin (§. 1857) ist von Nachbaur[4]) das Dibenzoylbrenzcatechin erhalten worden, als zähes Oel, welches nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt und aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Aus dem isomeren Resorcin (§. 1859) erhielt Malin[5]) das in weissen Schuppen krystallisirende, bei 117° schmelzende Dibenzoyl-resorcin und, wie es scheint, auch das in Blättchen krystallisirende Monobenzoylresorcin. Von dem Dibenzoylresorcin sind einige Chlorderivate von Reinhard[6]) dargestellt worden und zwar durch Behandeln der entsprechenden Chlorderivate des Resorcins mit Benzoylchlorid. Das Dibenzoyl-monochlorresorcin ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus Alkohol in mikroskopisch kleinen, bei 98° schmelzenden

[1]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 615; vergl. auch Guareschi, Ann. Ch. (1874) **171**, 142.
[2]) Berl. Ber. (1869) **2**, 510.
[3]) Ibid. (1875) **8**, 1501.
[4]) Ann. Ch. (1858) **107**, 243.
[5]) Ibid. (1866) **138**, 76. Döbner, Berl. Ber. (1878) **11**, 2269.
[6]) J. pr. Ch. (1878) N. F. **17**, 321.

Krystallen. Das Dibenzoyl-dichlorresorcin bildet aus Alkohol mikroskopische, bei 127° schmelzende Prismen, die schwer in Alkohol und Aether löslich sind; das in Aether lösliche Dibenzoyl-trichlorresorcin krystallisirt in bei 133° schmelzenden Prismen. Hydrochinon liefert nach Döbner und Wolff [1]) ein Dibenzoylhydrochinon, welches aus Benzol in seideglänzenden, bei 199° schmelzenden Nadeln anschiesst und sich in Wasser nicht, in Alkohol nur wenig löst. Die entsprechende Verbindung des Monochlorhydrochinons bildet nach S. Levy und G. Schultz lange, feine, bei 130° schmelzende Nadeln, die schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich sind. Auch aus dem Tri- und dem Tetrachlorhydrochinon sind von denselben Forschern Benzoylderivate erhalten worden, die bei 174° resp. 230° schmelzen und in Alkohol weit schwerer löslich sind als die einfach gechlorte Verbindung.

Aus dem Orcin hat de Luynes [2]) das in Nadeln krystallisirende, bei 40° schmelzende Dibenzoyl-orcin dargestellt.

Aus Phloroglucin (§. 1879) erhielten Hlasiwetz und Pfaundler [3]) das Tribenzoylphloroglucin in Form weisser glänzender Schüppchen. Die isomere Pyrogallussäure (§. 1876) liefert nach Malin [4]) ein unkrystallisirbares Benzoylderivat. An dieses reihen sich dann die Benzoylderivate des Dimethyläthers der Pyrogallussäure und zweier homologer Substanzen an, die Hofmann [5]) für Methyl-pyrogallussäure-dimethyläther und Propylpyrogallussäure-dimethyläther ansieht, und die sämmtlich in den höher siedenden Antheilen des Buchenholztheers aufgefunden worden sind. Diese drei Aether erzeugen krystallisirbare und sehr charakteristische Benzoylderivate, vermittelst welcher die in ihren Eigenschaften sehr ähnlichen Aether getrennt werden konnten. Die erwähnten Benzoylverbindungen zeigen folgende Schmelzpunkte:

Benzoyl-pyrogallussäure-dimethyläther: $C_6H_3 \quad (O.CH_3)_2(O.CO.C_6H_5)$, Schmp. 118°.

Benzoyl-methylpyrogallussäure-dimethyläther: $C_6H_2(CH_3)(O.CH_3)_2(O.CO.C_6H_5)$, Schmp. 118—119°.

Benzoyl-propylpyrogallussäure-dimethyläther: $C_6H_2(C_3H_7)(O.CH_3)_2(O.CO.C_6H_5)$, Schmp. 91°.

Aus dem eben erwähnten Propylpyrogallussäure-dimethyläther: $C_{11}H_{16}O_3$, erhielt Hofmann [6]) durch Oxydation ein Chinon: $C_8H_8O_4$, und aus diesem ein Hydrochinon: $C_8H_{10}O_4 = C_6H_2(O.CH_3)_2(OH)_2$, welches ein bei 245° schmelzendes Dibenzoylderivat erzeugte.

---

[1]) Berl. Ber. (1879) **12**, 661.
[2]) Ann. Ch. (1865) **136**, 72.
[3]) Ibid. (1861) **119**, 199.
[4]) Ibid. (1858) **107**, 243.
[5]) Berl. Ber. (1878) **11**, 329; (1879) **12**, 1373 u. 2219.
[6]) Ibid. (1875) **8**, 66; (1878) **11**, 329.

Ein Benzoylderivat des Trioxychinons: $C_6H(OH)_3O_2$, das Tribenzoyltrioxychinon: $C_6HO_2.(O.CO.C_6H_5)_3$, bereiteten Merz und Zetter[1]) durch Erwärmen von Trioxychinon mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad. Aus der Lösung in Benzoylchlorid fällt es auf reichlichen Alkoholzusatz in Form brauner Flocken aus, die nicht in krystallinische Form gebracht werden konnten.

2030. Aether der Benzoësäure mit mehrwerthigen Säuren.

Mit den mehrwerthigen Säuren, also mit denjenigen Säuren, deren Werthigkeit grösser ist als ihre Basicität, und in welchen neben der ein- oder mehrmal vorhandenen Säuregruppe CO_2H noch alkoholische Wasserreste enthalten sind, bildet die Benzoësäure Verbindungen, die direct mit den von den Alkoholen sich herleitenden Aethern verglichen werden können, und die auch genau in denselben Bedingungen entstehen wie diese.

Derartige Benzoësäure-äther sind zunächst für die einbasisch-zweiwerthige Glycolsäure und die mit dieser homologe Milchsäure und dann weiter für die vierwerthig-zweibasische Weinsäure bekannt.

Betrachtet man diese Verbindungen als Aether der Benzoësäure, bezieht man sie also auf die Benzoësäure, indem man sich das dem Wasserrest zugehörige Wasserstoffatom dieser Säure durch einen Rest der Glycolsäure oder der Milchsäure etc. ersetzt denkt, so kommt man zu folgenden Formeln:

$C_6H_5.CO.O.CH_2-CO_2H$ — Benzo-glycolsäure.

$C_6H_5.CO.O.CH\begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases}$ — Benzo-milchsäure.

Das Gesammtverhalten dieser Verbindungen tritt indess klarer hervor, wenn man sich der folgenden Formeln bedient, die die betreffenden Substanzen als Benzoylderivate der Glycolsäure etc. auffassen:

$\begin{array}{l}CH_2.OH\\ \vert\\ CO.OH\end{array}$	$\begin{array}{l}CH_2.O.C_7H_5O\\ \vert\\ CO.OH\end{array}$	$\begin{array}{l}CH_2.O.CO.C_6H_5\\ \vert\\ CO.OH\end{array}$
Glycolsäure	Benzoglycolsäure	Benzoglycolsäure.

oder:

$\left.\begin{array}{r}H\\C_2H_2O\end{array}\right\}O$ $\left.\begin{array}{r}\\H\end{array}\right\}O$	$\left.\begin{array}{r}C_7H_5O\\C_2H_2O\end{array}\right\}O$ $\left.\begin{array}{r}\\H\end{array}\right\}O$	$\left.\begin{array}{r}C_6H_5.CO\\C_2H_2O\end{array}\right\}O$ $\left.\begin{array}{r}\\H\end{array}\right\}O$
Glycolsäure	Benzoglycolsäure	Benzoglycolsäure.

Diesen Substanzen reiht sich direct ein Benzoylderivat der mit der Glycolsäure und mehr noch mit der Milchsäure analogen Isäthionsäure an (vgl. §. 996).

$\begin{array}{l}C_2H_4.OH\\ \vert\\ SO_3H\end{array}$	$\begin{array}{l}C_2H_4.O.C_7H_5O\\ \vert\\ SO_3H\end{array}$	$\begin{array}{l}C_2H_4.O.CO.C_6H_5\\ \vert\\ SO_3H\end{array}$
Isäthionsäure	Benzo-isäthionsäure.	Benzo-isäthionsäure.

[1]) Berl. Ber. (1879) **12**, 2043.

Benzo-glycolsäure: $C_9H_8O_4 = CH_2\begin{cases}O.C_7H_5O\\CO_2H\end{cases}$ [1]. Diese Säure ist bis jetzt nicht aus der Glycolsäure dargestellt, sondern nur durch Zersetzung der Hippursäure (§. 2060) erhalten worden. Socoloff und Strecker bereiteten sie durch Einleiten von salpetriger Säure in eine wässrige Lösung von Hippursäure und namentlich dadurch, dass sie in Hippursäure, die mit Salpetersäure zu einem dünnen Brei zerrieben war, Stickoxydgas leiteten. Die Benzoglycolsäure wird dann durch Wasser ausgefällt und durch Darstellung und Zersetzung des Kalksalzes gereinigt. Nach Gössmann liefert die Hippursäure auch Benzoglycolsäure, wenn ihre Lösung in überschüssigem verdünntem Aetzkali in der Kälte mit Chlor behandelt wird. 2031.

Die Benzoglycolsäure bildet Säulen oder dünne Tafeln; sie schmilzt beim Erhitzen und erstarrt krystallinisch. Von kaltem Wasser wird sie wenig, von siedendem leichter, von Alkohol und Aether leicht gelöst. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie langsam, beim Kochen mit Säuren rasch, in Benzoësäure und Glycolsäure. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoglycolsäure hat Otto zwei noch wenig untersuchte Säuren erhalten, welche isomer und nach der Formel: $C_{18}H_{24}O_7$, zusammengesetzt zu sein scheinen.

Die Salze der Benzoglycolsäure sind meistens krystallisirbar und in heissem Wasser löslicher als in kaltem. Das Kalksalz bildet feine Nadeln, ebenso das Barytsalz und das Zinksalz.

Benzoglycolsäure-äthyläther soll nach Andrieff bei 12—15stündigem Erhitzen von Chloressigsäureäther mit benzoësaurem Natron entstehen.

Benzomilchsäure[2]: $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3.CH<^{O.CO.C_6H_5}_{CO_2H}$. Diese der Benzoglycolsäure ähnliche Säure wurde von Strecker durch längeres Erhitzen von Benzoësäure mit Milchsäure auf 180° dargestellt. Wislicenus erhielt sie durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Milchsäure und milchsaure Salze. Sie bildet farblose, meist tafelförmige Krystalle, die bei 112° schmelzen. Aus siedendem Wasser kann sie umkrystallisirt werden; bei anhaltendem Kochen mit Wasser oder beim Kochen mit Säuren zerfällt sie in Benzoësäure und Milchsäure. 2032.

Bei der Darstellung der Benzomilchsäure aus Benzoësäure und Milchsäure wird neben der krystallisirbaren Benzoëmilchsäure auch eine aus heisser Lösung ölförmig ausfallende Säure erhalten, die, nach Wislicenus, ein einigermassen beständiges Hydrat der Benzomilchsäure ist: $C_{10}H_{10}O_4 + H_2O$. Sie geht erst bei langem Stehen in die krystallisirte Säure über; liefert aber dieselben Salze wie die Benzomilchsäure und durch Zersetzung dieser Salze

---

[1]) Strecker, Ann. Ch. (1848) **68**, 54; Socoloff u. Strecker, ibid. (1851) **80**, 17. Gössmann, ibid. (1854) **90**, 181; Otto, ibid. (1868) **145**, 350. Andrieff, ibid. (1865) **133**, 284.

[2]) Socoloff u. Strecker, Ann. Ch. (1851) **80**, 42. Strecker, ibid. (1854) **91**, 359. Wislicenus, ibid. (1865) **133**, 264.

wird gewöhnliche Benzomilchsäure erhalten. Sie zerfällt, wie es scheint, leichter als die krystallisirbare Säure.

Den Benzomilchsäure-äthyläther stellte Wislicenus durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Milchsäureäther und durch Behandeln von benzomilchsaurem Silber mit Aethyljodid dar. Er ist eine schwach riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 288° (corr.) siedet. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° zerfällt dieser Aether der Hauptsache nach in Milchsäure und Benzoësäureäther. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Benzomilchsäure-äthyläther entsteht das krystallysirbare, bei 124° schmelzende Benzo-lactamid, welches bei längerer Einwirkung oder beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in Benzamid und Lactamid zerfällt.

2033. Benzoylderivate der Weinsäure und der Traubensäure. Durch Erhitzen von Weinsäure und Benzoësäure erhielt Dessaignes[1]) die in kleinen Warzen krystallisirende Benzo-weinsäure: $C_2H_2.(O.C_7H_5O)(OH)(CO_2H)_2$. Beim Erhitzen von Weinsäure-äthyläther mit Benzoylchlorid entsteht nach Perkin[2]) krystallisirbarer, bei 64° schmelzender Benzo-weinsäure-äthyläther: $C_2H_2.(O.C_7H_5O)(OH).(CO_2.C_2H_5)_2$. Aus ihm wird durch verdünntes alkoholisches Kali der krystallisirbare saure Benzoweinsäure-monäthyläther: $C_2H_2(O.C_7H_5O)(OH)(CO_2.C_2H_5)(CO_2H)$, neben viel Benzoweinsäure erhalten; starkes alkoholisches Kali bewirkt vollständige Spaltung und erzeugt Benzoësäure und Weinsäure. Aus dem Benzoweinsäure-äthyläther kann durch Erhitzen mit Acetylchlorid der flüssige Aceto-benzoweinsäureäthyläther: $C_2H_2(O.C_7H_5O)(O.C_2H_3O)(CO_2.C_2H_5)_2$, dargestellt werden. Die Darstellung eines Dibenzoylderivats des Weinsäureäthyläthers gelang Perkin nicht. Nach Anschütz und Pictet[3]) entsteht bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf trockne Weinsäure das bei 174° schmelzende, in weissen Nadeln krystallisirende Dibenzoylweinsäure-anhydrid: $C_2H_2(O.C_7H_5O)_2.C_2O_3$.

Aus Traubensäure-äthyläther entsteht durch Erhitzen mit Benzoylchlorid der schwierig krystallisirende, bei 57° schmelzende Benzo-traubensäureäthyläther.

2034. Benzoyl-isäthionsäure[4]): $C_6H_5.CO.O.C_2H_4.SO_3H$. Die mit der Milchsäure und auch mit der Phenolsulfosäure vergleichbare Isäthionsäure erzeugt, wenn ihr Kaliumsalz einige Stunden mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid auf 150° erhitzt wird, ein Benzoylderivat, welches der Benzomilchsäure und auch der Benzoylphenolsulfosäure entspricht. Wird das isomere äthylschwefelsaure Kalium: $C_2H_5SO_4K$, mit Benzoylchlorid erhitzt, so entsteht Chloräthyl, Benzoësäureäthyläther und saures schwefelsaures Kalium.

---

[1]) Jahresbericht 1857, 307.
[2]) Ibid. 1867, 463. Ann. Ch. (1867) Suppl. 5, 274.
[3]) Berl. Ber. (1880) 13, 1178.
[4]) Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. 4, 234.

Das **benzoyl-isäthionsaure Kalium**: $C_6H_5.CO.O.C_2H_4SO_3K$, ist sehr leicht in kochendem, schwer in kaltem Wasser löslich und krystallisirt daraus in grossen, dünnen, durchsichtigen Tafeln, aus Alkohol in dünnen Blättchen. Beim Erwärmen zersetzt sich das Salz unter Ausscheidung von Benzoësäure.

Das **Barytsalz** ist schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich und krystallisirt in grossen dünnen Tafeln, die 1 Molecül H_2O enthalten.

Auch das **Bleisalz** und das **Silbersalz** sind in Wasser löslich.

Benzoylverbindungen. 2035.

Es ist oben erwähnt worden (§. 2022. I. 2), dass bei einer ganzen Kategorie von Abkömmlingen der Benzoësäure die Gruppe: $C_6H_5.CO$, unverändert bleibt und nur an ihr gewisse Umwandlungen stattfinden, indem statt des Wasserrestes andere Reste antreten.

Auf diese Weise leiten sich aus der Benzoësäure eine ganze Anzahl von Substanzen her, die hier als Benzoylverbindungen zusammengefasst werden und welche den aus den einbasischen fetten Säuren, z. B. der Essigsäure, dargestellten in Bildungsweise, Zusammensetzung und Verhalten völlig analog sind. So entspricht

das Benzoylchlorid:	$C_6H_5.CO.Cl$	dem	Acetylchlorid:	$CH_3.CO.Cl$
» Benzoylbromid:	$C_6H_5.COBr$	»	Acetylbromid:	$CH_3.CO.Br$
» Benzoësäure-anhydrid:	$(C_6H_5.CO)_2O$	»	Essigsäure-anhydrid:	$(CH_3.CO)_2O$
» Benzoylsuperoxyd:	$(C_6H_5.CO)_2O_2$	»	Acetylsuperoxyd:	$(CH_3.CO)_2O_2$
die Thiobenzoësäure:	$C_6H_5.CO.SH$	der	Thiacetsäure:	$CH_3.CO.SH$
das Benzamid:	$C_6H_5.CO.NH_2$	dem	Acetamid:	$CH_3.CO.NH_2$
» Benzanilid:	$C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$	»	Acetanilid:	$CH_3.CO.NH.C_6H_5$

u. s. w.

Benzoylchlorid: $C_7H_5O.Cl = C_6H_5.CO.Cl$. Das Benzoylchlorid wurde zuerst 1832 von Liebig und Wöhler [1]) durch Einleiten von trocknem Chlorgas in reines Bittermandelöl erhalten; Cahours [2]) stellte es 1846 durch Behandeln von Benzoësäure mit Phosphorsuperchlorid dar. Gerhardt [3]) erhielt es später (1853) durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf benzoësaure Salze, Béchamp [4]) (1856) durch Erwärmen von Benzoësäure mit Phosphorchlorür. Beketoff [5]) fand (1859), dass beim Erhitzen von Benzoësäure mit Chlornatrium und saurem schwefelsaurem Natrium auf 200° etwas Benzoylchlorid gebildet wird. Friedel [6]) machte (1869) die für die Bildung der Säurechloride interessante Beobachtung, dass Benzoylchlorid erzeugt wird, wenn Salzsäure bei Anwesenheit von Phosphorsäureanhydrid auf Benzoësäure einwirkt. Nach 2036.

[1]) Ann. Ch. (1832) **3**, 262.
[2]) Ibid. (1846) **60**, 255.
[3]) Ibid. (1853) **87**, 63.
[4]) J. pr. Ch. (1856) **68**, 489.
[5]) Ann. Ch. (1859) **109**, 256.
[6]) Berl. Ber. (1869) **2**, 80.

Schwanert[1]) liefert die später zu beschreibende Hippursäure (§. 2060) beim Behandeln mit Fünffachchlorphosphor Benzoylchlorid. Es entsteht auch nach Malaguti aus Mandelsäure oder Benzoësäureäthern, nach Fremy aus Cinnameïn und, nach Dyckerhoff[2]), aus Acetophenon (Phenyl-methyl-keton) bei Einwirkung von Chlor.

Auch die Chloride des Schwefels erzeugen bei der Einwirkung auf Benzoësäure und benzoësaure Salze Benzoylchlorid (Carius[3]). Dass die von Harnitz-Harnitzky[4]) angegebene synthetische Bildungsweise des Benzoylchlorids bei der Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Benzol durch Berthelot nicht bestätigt worden ist, wurde schon §. 2020 erwähnt, ferner, dass Friedel, Crafts und Ador bei der Anwesenheit von Chloraluminium aus den von Harnitz-Harnitzky angewendeten Substanzen Benzoylchlorid erhalten haben.

Darstellung. 1) Man erwärmt Benzoësäure und Phosphorchlorür (im Verhältniss der Moleculargewichte) langsam auf 60—120°, giesst die obere Schicht ab und rectificirt. 2) Man erhitzt 122 Theile Benzoësäure mit 209 Theilen Phosphorsuperchlorid und destillirt ab. Durch Rectification erhält man fast reines Phosphoroxychlorid und später Benzoylchlorid, welches durch Destillation über wenig benzoësaures Salz vom anhaftenden Phosphoroxychlorid befreit wird. Die niedriger siedenden Antheile, ein Gemenge von Phosphoroxychlorid und Benzoylchlorid, können durch Destillation mit der geeigneten Menge eines benzoësauren Salzes auf Benzoylchlorid verarbeitet werden. Ein Ueberschuss von benzoësaurem Salz ist jedoch zu vermeiden, da sich sonst Benzoësäureanhydrid bildet. Von kleinen Mengen Phosphorchlorid kann das Benzoylchlorid durch Schütteln mit wenig Wasser befreit werden.

Eigenschaften. Das Benzoylchlorid ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem, stechendem Geruch, die bei 0° das spec. Gew. 1,23, bei 15°: 1,25 hat. Es erstarrt nach Lieben[5]) in einer Kältemischung und schmilzt bei —1°. Sein Siedepunkt liegt bei 198°,5. Der Dampf greift die Respirationsorgane heftig an und brennt angezündet mit russender, grün gesäumter Flamme. Es ist leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich.

Mit Aluminiumchlorid[6]) geht es nach Casselmann eine krystallisirte Verbindung ein.

Eine Verbindung von Benzoylchlorid und Benzaldehyd: $C_6H_5.COCl + C_6H_5.COH$, entsteht nach Gerhardt und Laurent[7]) bei der unvollständigen Sättigung des Bittermandelöls (§. 1996) mit Chlor und bildet farblose, glänzende, in kaltem Alkohol unlösliche Krystalle, welche beim Kochen mit Wasser Salzsäure, Benzoë-

[1]) Ann. Ch. (1859) **112**, 59.
[2]) Berl. Ber. (1877) **10**, 532.
[3]) Carius, Ann. Ch. (1858) **106**, 302.
[4]) Harnitz-Harnitzky, Bull. soc. chim. (1864) **1**, 322.
[5]) Lieben, Ann. Ch. (1875) **178**, 43.
[6]) Vergl. E. Demarçay, Compt. rend. (1873) **76**, 1414.
[7]) Compt. rend. des trav. chim. par L. u. G. 1850, 123.

säureund Bittermandelöl liefern. Die Substanz ist vielleicht das Benzoylchlorhydrin des Benzylenalkohols: $C_6H_5.CH^{O.C_7H_5O}_{Cl}$, oder anders ausgedrückt ein Benzoësäureäther des in der Seitenkette einfach gechlorten Benzylalkohols: $C_6H_5.O.O.CHCl.C_6H_5$.

Zersetzungen. Das Benzoylchlorid sinkt anfangs in Wasser unter, zersetzt sich aber allmählich unter Erwärmung, rasch beim Erhitzen in Benzoësäure und Salzsäure. Mit Alkohol, selbst verdünntem, bildet es den durch seinen Geruch leicht kenntlichen Benzoësäureäthyläther. Berthelot[1]) bedient sich dieser Reaction, um kleine Mengen Alkohol nachzuweisen. Das Benzoylchlorid zeigt überhaupt ausnehmend leicht doppelte Zersetzung, indem es das Radical Benzoyl: $C_7H_5O = C_6H_5.CO$, gegen Wasserstoff oder gegen Metalle austauscht, und es ist desshalb zur Darstellung der mannigfaltigsten Benzoylverbindungen sehr geeignet. Nahezu alle im Vorhergehenden beschriebenen Aether der Benzoësäure können durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die betreffenden Alkohole erhalten werden, und die Beschreibung der im Nachfolgenden abgehandelten Benzoylverbindungen wird zeigen, dass auch fast alle diese Körper mit Hülfe von Benzoylchlorid dargestellt worden sind oder wenigstens dargestellt werden können.

Von den vielfachen Umwandlungen des Benzoylchlorids mögen hier nur die folgenden erwähnt werden. Mit trocknem Kupferwasserstoff entsteht nach Chiozza[2]) Bittermandelöl. Von nascirendem Wasserstoff kann es nach Lippmann[3]) in Benzylalkohol umgewandelt werden, wenn man den Versuch so ausführt, dass man Benzoylchlorid auf flüssiges Natriumamalgam schichtet und Salzsäuregas einleitet. Bei Behandlung des Benzoylchlorids mit Natriumamalgam allein beobachtete Lippmann keine Einwirkung. Brigel[4]) erhielt bei Einwirkung von Natriumamalgam auf in Aether gelöstes Benzoylchlorid einen krystallisirten Körper, den er für das isolirte Radical der Benzoësäure, für Dibenzoyl: $(C_6H_5.CO)_2$, hielt, den aber Jena[5]) nicht wieder bereiten konnte. Nach neueren Versuchen von Klinger werden bei dieser Reaction, neben dem von Brigel beobachteten Körper, reichliche Mengen von Benzil gebildet (vgl. §. 2042). — Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit ameisensaurem Natrium erhielt Gerhardt nicht das gewünschte Benzoësäure-Ameisensäureanhydrid: $C_6H_5.CO.O.COH$, sondern die Zersetzungsproducte desselben, Benzoësäure und Kohlenoxyd. Wird jedoch Benzoylchlorid mit benzoësaurem Natrium zusammengebracht, so entsteht Benzoësäureanhydrid: $C_6H_5.CO.O.CO.C_6H_5$ (§. 2038), mit den Salzen anderer einbasischer Säuren entstehen gemischte Säureanhydride; z. B. aus Benzoylchlorid und essigsaurem Natrium das Benzoësäure-Essigsäureanhydrid: $C_6H_5CO.O.CO.CH_3$. Ueber Baryumoxyd und trocknen

[1]) Ch. C. Bl. 1871, 584.
[2]) Gerhardt, Traité (1862) **3**, 263.
[3]) Ann. Ch. (1866) **137**, 252.
[4]) Ann. Ch. (1865) **135**, 171.
[5]) Ibid. (1870) **155**, 104.

Kalk kann das Benzoylchlorid fast unverändert abdestillirt werden, wird es aber mit Baryt längere Zeit auf 150° erhitzt, so entsteht etwas benzoësaures Baryum, welches auf das überschüssige Benzoylchlorid wirkt und Benzoësäureanhydrid bildet (Gal[1]). Baryumsuperoxyd führt das Benzoylchlorid in Benzoylhyperoxyd: $(C_6H_5.CO)_2O_2$, über, das weiter unten (§. 2041) näher beschrieben ist.

Zinkäthyl bildet mit Benzoylchlorid das Aethylphenylketon: $C_6H_5.CO.C_2H_5$ (Freund[2]), Kalle[3]). Dasselbe Keton entsteht nach G. v. Bechi[4]) schon, wenn man in eine verdünnte ätherische Lösung von Jodäthyl und Benzoylchlorid allmählich unter guter Abkühlung die nöthige Menge in Scheiben geschnittenes Natrium einträgt. Wird Benzoylchlorid mit Bernsteinsäureäthyläther auf 250° erhitzt, so entsteht Chloräthyl, Benzoësäureäther und Bernsteinsäureanhydrid (Kraut[5]).

Erhitzt man Benzoylchlorid mit Cyankalium oder Quecksilbercyanid, so bildet sich Benzoylcyanid[6]): $C_6H_5.CO.CN$, das Nitril der Benzoylameisensäure: $C_6H_5.CO.COOH$, die später beschrieben werden soll. Aus Kaliumcyanat entsteht nach Cloëz[7]) das dem Benzonitril polymere Kyaphenin. Mit Sulfocyankalium erhielt H. Schiff Benzoësäure, Schwefelkohlenstoff und Benzonitril (§. 2083), mit Rhodanblei konnte Miquel[8]) jedoch ein Rhodanbenzoyl: $C_6H_5.CO.S.CN$, darstellen. Mit Schwefelkalium entsteht die Thiobenzoësäure: $C_6H_5CO.SH$ (§. 2044).

Wirkt Benzoylchlorid auf Ammoniak oder substituirte Ammoniake ein, welche noch vertretbare Wasserstoffatome enthalten, so wird in den meisten Fällen Salzsäure gebildet und für jedes vorhandene Stickstoffatom eine Benzoylgruppe eingeführt. So entsteht mit Ammoniak das Benzamid: $C_6H_5.CO.NH_2$ (§. 2046), mit Anilin das Benzanilid (Benzoylamidobenzol): $C_6H_5CO.NH.C_6H_5$ (§. 2051). In einigen Fällen jedoch wirkt das Benzoylchlorid wie ein wasserentziehendes Mittel. Mit Benzamid entsteht z. B. Benzonitril. Letzterer Körper entsteht nun aus Benzoylchlorid und einer ganzen Anzahl von Amiden, indem hierbei jedenfalls die Bildung von Benzamid vorausgeht. So liefert Oxamid: Benzonitril; Kaliumamid erzeugt Salzsäure, Benzoësäure und Benzonitril, in Aether besonders Salzsäure, Benzamid und Dibenzamid (Baumert und Landolt[9]). Natriumcyanamid wird nach Gerlich[10]) direct in Benzoylammelin, Benzonitril, Kohlensäure und Chlornatrium übergeführt, in Aether entsteht Benzoylcyanamid, Tribenzoylmelamin, Cyanamid, Benzonitril und Kohlen-

---

[1]) Ann. Ch. (1863) **128**, 126.
[2]) Ibid. (1861) **118**, 20.
[3]) Ibid. (1861) **119**, 165.
[4]) Berl. Ber. (1879) **12**, 463.
[5]) Ann. Ch. (1866) **137**, 254.
[6]) Liebig u. Wöhler, Ann. Ch. (1832) **3**, 267. H. Strecker, ibid. (1854) **90**, 62.
[7]) Ann. Ch. (1860) **115**, 23.
[8]) Compt. rend. (1875) **81**, 1209; Bull. soc. chim. (1876) **25**, 12.
[9]) Ann. Ch. (1859) **111**, 1.
[10]) J. pr. Ch. (1876) N. F. **13**, 270.

säure. Gleichzeitig benzoylirend und wasserentziehend wirkt Benzoylchlorid auf Leucin, indem Benzoyl-amidocapronsäureanhydrid: $(C_6H_5.CO.NH.C_5H_{11}.CO)_2O$ [1]) (§. 2062), gebildet wird.

Bei mehrstündigem Erhitzen von Benzoylchlorid mit Dimethylanilin am Rückflusskühler oder im zugeschmolzenen Rohr auf 150—180° wird, nach Michler und Dupertuis [2]), Dimethyl-amido-dibenzoylbenzol gebildet. Wird jedoch ein Gemenge von 1 Th. Chlorbenzoyl und 2 Th. Dimethylanilin mit der halben Gewichtsmenge Chlorzink versetzt und anfangs gelinde, zuletzt unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht Monobenzoyldimethylanilin, Bittermandelölgrün (Malachitgrün) und die Leukobase des letzteren: Tetramethyl-diamido-triphenylmethan (E. Fischer und O. Fischer [3]).

Chlorsubstitutionsproducte konnten Grimaux und Vogt [4]) durch directe Einwirkung von Chlor auf Benzoylchlorid nicht erhalten. Dagegen wirkt Schwefelsäureanhydrid nach Engelhardt [5]) lebhaft ein und erzeugt ein Sulfoderivat, aus welchem durch Zersetzung mit Wasser Sulfobenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\COOH\end{cases}$ (§. 2192), gebildet wird. Mit Schwefelsäurehydrat entsteht sogleich Salzsäure und Sulfobenzoësäure (Oppenheim [6]).

Phosphorchlorid greift das Benzoylchlorid erst bei höherer Temperatur an und bildet Benzotrichlorid [7]): $C_6H_5.CCl_3$ (§. 1634 und §. 2071).

2037. Benzoylbromid: $C_7H_5O.Br = C_6H_5.COBr$. Liebig und Wöhler [8]) erhielten 1832 bei directer Einwirkung von Brom auf Benzaldehyd eine Substanz, die sie für Benzoylbromid ansahen. Beim Vermischen beider Körper tritt Erwärmung ein und es wird reichlich Bromwasserstoff gebildet. Wenn durch weiteres Erwärmen Bromwasserstoff und Brom völlig entfernt werden, so bleibt das Product als braune Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer blättrig-krystallinischen Masse erstarrt, welche schon bei gelinder Wärme schmilzt. Die so dargestellte Substanz riecht ähnlich wie Benzoylchlorid, zersetzt sich aber sehr schwer mit Wasser.

Mit diesem von Liebig und Wöhler beschriebenen Körper scheint eine Substanz identisch zu sein, die von Paternò [9]) bei Einwirkung von Brom auf Benzyl-äthyläther (§. 1971) neben Aethylbromid, Benzylbromid und Benzaldehyd erhalten wurde. Die so dargestellte Verbindung bildet eine weisse, krystallinische Masse, die bei 80° schmilzt und bei 220—250° siedet. Sie

---

[1]) Destrem, Berl. Ber. (1879) **12**, 290 u. 373.
[2]) Berl. Ber. (1876) **9**, 1901.
[3]) Ibid. (1878) **11**, 952; (1879) **12**, 797, 1691.
[4]) Wurtz, Dictionnaire I, 569.
[5]) Zeitschr. f. Ch. (1864) **7**, 42.
[6]) Berl. Ber. (1870) **5**, 736.
[7]) Schischkoff u. Rosing, Jahresbericht 1858, 279; J. pr. Ch. (1858) **74**, 81; Ch. C. Bl. 1858, 326. Limpricht, Ann. Ch. (1865) **134**, 55; **135**, 80.
[8]) Ann. Ch. (1832) **3**, 266.
[9]) Gazz. chim. ital. (1871) **1**, 586.

krystallisirt aus Aether in weissen Blättern, wird von kaltem Wasser nicht verändert, erzeugt aber beim Kochen mit Wasser Benzoësäure.

Nach neueren Versuchen von Claisen[1]) scheint es unzweifelhaft, dass die beiden eben beschriebenen Körper nichts anderes sind, als die gleich noch zu erwähnende Verbindung von Benzoylbromid mit Benzaldehyd.

Das wahre Benzoylbromid wird nach Claisen's Versuchen leicht durch Erwärmen von Benzoësäure (3 Mol.) mit Phosphortribromid (2 Mol.) und fractionirte Destillation gewonnen. Es ist eine wasserhelle, constant und ohne Zersetzung bei 217—220° siedende Flüssigkeit von 1,570 spec. Gew. Es riecht dem Benzoylchlorid ähnlich, raucht etwas stärker an der Luft und wird von Wasser und namentlich von Alkohol leichter angegriffen als dieses. Wird es mit Benzaldehyd im Verhältniss gleicher Molecüle gemischt, so tritt Erwärmung ein und es entsteht eine schön krystallisirende Verbindung, welche der von Laurent und Gerhardt beobachteten, §. 2036 erwähnten Verbindung von Benzoylchlorid und Benzaldehyd entspricht.

Benzoyljodid: $C_7H_5O.J = C_6H_5.COJ$, kann nicht durch directe Einwirkung von Jod auf Benzaldehyd erhalten werden. Liebig und Wöhler[2]) bereiteten durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Jodkalium einen Körper, den sie für Benzoyljodid ansehen. Es destillirt eine braune Flüssigkeit über, die beim Erkalten zu einer von freiem Jod braun gefärbten krystallinischen Masse erstarrt. In reinem Zustand bildet das Product farblose, leicht schmelzbare Krystallblätter, die sich leicht unter Freiwerden von Jod zersetzen. Es verhält sich ähnlich wie Benzoylchlorid.

Benzoylfluorid: $C_7H_5O.Fl = C_6H_5.COFl$, erhielt Borodine[3]), indem er Benzoylchlorid mit etwas mehr als der theoretischen Menge von trocknem Fluorwasserstoffkalium in einer Platinretorte destillirte und das bei 155—162° Uebergehende der fractionirten Destillation unterwarf. Das Benzoylfluorid ist ein farblose, ölartige Flüssigkeit, schwerer als Wasser. Es siedet bei 161°,5 bei 745 mm, riecht heftiger als Benzoylchlorid und zerfällt mit Wasser leicht in Fluorwasserstoff und Benzoësäure, mit Alkohol liefert es Benzoësäureäther, mit Ammoniak Benzamid.

Benzoylnitrit, Nitrobenzoyl: $C_6H_5.CO(NO_2)$. Wenn ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure auf Benzaldehyd einwirkt, so entsteht der §. 2011 beschriebene m-Nitrobenzaldehyd. Gleichzeitig wird ein Oel gebildet, welches von saurem schwefligsaurem Natron nicht gelöst wird, die Zusammensetzung des Nitrobenzaldehyds besitzt, aber bei der Oxydation keine Nitrobenzoësäure, sondern gewöhnliche Benzoësäure liefert. Gestützt auf diese Beobachtungen glauben Lippmann und Hawliczek[4]), dieser ölförmige Körper enthalte den Salpetersäurerest: NO_2, an der Stelle von Wasserstoff in der COH-Gruppe des Benzaldehyds.

[1]) Privatmittheilung.
[2]) Ann. Ch. (1832) 3, 266.
[3]) Jahresb. 1862, 264; Ann. Ch. (1863) **126**, 58.
[4]) Berl. Ber. (1876) 9, 1463.

Seitdem Rudolph[1]) gezeigt hat, dass in dem ölförmigen Nebenproduct von der Darstellung des m-Nitrobenzaldehyds der o-Nitrobenzaldehyd enthalten ist, und dass dieser mit saurem schwefligsaurem Natron keine Verbindung eingeht, ist die Existenz des sog. Nitrobenzoyls zweifelhaft geworden (vgl. §. 2011).

Benzoylcyanid: $C_6H_5.CO.CN$. Diese Verbindung steht zu der Benzoësäure genau in derselben Beziehung, wie die Cyanide der Alkoholradicale (Nitrile der fetten Säuren) zu den einwerthigen Alkoholen. Sie wurde schon von Liebig und Wöhler dargestellt. Sie bildet grosse Tafeln, die bei 42° schmelzen und bei 310° sieden. Während sie von Alkalien in Benzoësäure und Alkalicyanid gespalten wird, zerfällt sie, wie Claisen fand, bei Einwirkung von Salzsäure in Ammoniak und Phenylglyoxylsäure. Sie muss also als Nitril der Phenylglyoxylsäuure: $C_6H_5.CO.CO_2H$, betrachtet werden und wird bei dieser näher beschrieben.

2038. Benzoësäureanhydrid: $C_{14}H_{10}O_3 = (C_6H_5.CO)_2O$. Diese dem Essigsäureanhydrid (§. 813 und 862) analoge Verbindung ist 1852 von Gerhardt[2]) entdeckt worden. Sie entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf ein Alkalisalz der Benzoësäure und wird demnach auch gebildet, wenn Phosphorsuperchlorid, Phosphoroxychlorid oder Chlorschwefel[3]) auf eine genügende Menge eines benzoësauren Salzes einwirken; sie kann ferner durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf oxalsaure Salze erhalten werden (Wunder[4]) und auch durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit trocknem Bariumoxyd auf 140—150° (Gal[5]). Nach Anschütz[6]) entsteht es sogar schon beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Benzoësäure auf 160—220° (50 pct. Ausbeute) oder von 4 Theilen Benzoylchlorid mit 1 Theil wasserfreier Oxalsäure bei 50—60° (80 pct. Ausbeute). In kleiner Menge wird es auch beim Erhitzen von Benzoësäure mit Phosphorsäureanhydrid erhalten (Gal und Etard[7]). Ferner entsteht es bei der Destillation der weiter unten beschriebenen gemischten Anhydride der Benzoësäure. Auch wird es beim Erwärmen von Benzotrichlorid mit trocknem Silberoxyd oder 3 Theilen Schwefelsäure von 4,6 pct. Wassergehalt oder Phosphorsäure erhalten (Jenssen[8]).

Darstellung. Ausser der von Anschütz empfohlenen, oben erwähnten Methode des Erhitzens von Benzoylchlorid mit der berechneten Menge entwässerter Oxalsäure sind noch folgende Methoden zur Darstellung des Anhydrids vornehmlich geeignet:

1) Man erhitzt Benzoylchlorid mit gleichviel benzoësaurem Natrium auf

---

[1]) Berl. Ber. (1880) **13**, 310.
[2]) Ann. Ch. (1852) **82**, 127; (1853) **87**, 57, 163.
[3]) Heintz, Pogg. Ann. (1856) **98**, 458.
[4]) J. pr. Ch. (1854) **61**, 498.
[5]) Ann. Ch. (1863) **128**, 127.
[6]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1882.
[7]) Compt. rend. (1876) **82**, 457. Bull. soc. chim. (1876) **25**, 342.
[8]) D. Patent vom 30. October 1878 (Nr. 6689).

130°. Man destillirt dann, bei Bereitung grösserer Mengen, das Anhydrid ab, oder man wäscht das Product mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Natrium und krystallisirt aus Aether oder wenig warmem Alkohol um. 2) Man erhitzt Benzoylchlorid mit trocknem oxalsaurem Kalium, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist und reinigt wie nach der ersten Methode angegeben. 3) Man bringt 1 Theil Phosphoroxychlorid (oder Fünffachchlorphosphor) mit 6 Theilen benzoësaurem Natrium zusammen und erhitzt auf 150° bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist und wäscht nach dem Erkalten mit einer verdünnten Lösung von Soda oder Ammoniakcarbonat aus (Wunder).

Eigenschaften. Das Benzoësäureanhydrid bildet schiefe rhombische Prismen; es schmilzt bei 42° und siedet uncorr. bei 347°, wenn der Thermometerfaden sich ganz in Dampf befindet, bei 360°. Es ist in Aether und Alkohol zu einer neutralen Flüssigkeit löslich; von kaltem Wasser wird es nur sehr langsam angegriffen, in heissem Wasser schmilzt es, bleibt lange Zeit flüssig und zersetzt sich allmählich unter Bildung von Benzoësäure. Auch bei längerem Erwärmen mit Alkohol findet Reaction statt und es entsteht Benzoësäureäther. Ammoniak liefert beim Erhitzen benzoësaures Ammoniak und Benzamid (§. 2046), Anilin Benzanilid (§. 2051). Beim Erhitzen mit Oxamid bis auf 200° oder Harnstoff bis auf 140—150° entsteht Benzamid (Scheitz, Marsh und Geuther[1]).

Wird das Benzoësäureanhydrid in trockner Salzsäure erwärmt, so zerfällt es in Benzoylchlorid und Benzoësäure (Mosling[2]). Von Chlor wird es im Sonnenlicht in entsprechender Weise zersetzt, es entstehen Benzoylchlorid und gechlorte Benzoësäuren; ähnlich wirkt Brom (Gal[3]). Bei längerem Erwärmen mit trocknem Schwefelwasserstoffgas liefert das Benzoësäureanhydrid Benzoylsupersulfid (§. 2044) neben Benzoësäure und wahrscheinlich Benzaldehyd (Mosling).

2039. Gemischte Anhydride der Benzoësäure.

Man kennt eine Anzahl gemischter Säureanhydride, die neben dem Radical der Benzoësäure das Radical einer einbasischen fetten Säure namentlich aus der Reihe der Essigsäure enthalten. Derartige Verbindungen sind von Chiozza, Malerba und Gerhardt[4]) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Natrium- oder Kaliumsalze der fetten Säuren erhalten worden; sie bilden sich auch, wenn die Chloride dieser letzteren Säuren auf benzoësaure Salze wirken.

Die gemischten Anhydride sind neutrale, zum Theil krystallisirbare, aber im allgemeinen schlecht charakterisirte und wenig beständige Körper; bei der Destillation zerfallen sie in zwei einfache Anhydride; bei Einwirkung von Wasser liefern sie die entsprechenden Säuren.

---

[1]) Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. 4, 302.
[2]) Ann. Ch. (1861) 118, 303.
[3]) Ibid. (1862) 122, 374; (1863) 125, 128.
[4]) Gerhardt, Ann. Ch. (1852) 82, 127; (1853) 87, 163. Chiozza, ibid. (1852) 84, 106; (1853) 86, 259. Chiozza und Malerba, ibid. (1854) 91, 102.

Beschrieben sind die gemischten Anhydride von Benzoësäure mit Essigsäure, Valeriansäure, Angelikasäure, Oenanthylsäure, Pelargonsäure, Myristinsäure und Stearinsäure. Das Benzoësäure-Oenanthylsäureanhydrid liefert beim Erwärmen mit Ammoniak Oenanthylamid und benzoësaures Ammoniak.

Essigsäure-Benzoësäureanhydrid: $C_9H_8O_3 = \left.\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ CH_3.CO \end{matrix}\right\} O$.
Gerhardt[1]) erhielt diese Verbindung beim Zusammenbringen von trocknem benzoësaurem Natrium mit Acetylchlorid. Beide Substanzen wirken, ohne dass Erwärmung nöthig wäre, lebhaft auf einander ein und erzeugen ein syrupartiges Product, das nach dem Waschen mit Sodalösung und Wasser ein neutrales, kaum gelb gefärbtes Oel liefert, welches schwerer als Wasser ist und angenehm nach spanischem Wein riecht. Um den Körper von Wasser zu befreien, löst man ihn in alkoholfreiem Aether, trocknet die ätherische Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium und destillirt schliesslich den Aether im Wasserbade ab.

Das Essigsäure-Benzoësäureanhydrid wird nur langsam von siedendem Wasser, rasch hingegen durch kohlensaure und kaustische Alkalien zerlegt und liefert mit denselben ein Gemenge von essigsaurem und benzoësaurem Salz. Bei der Destillation beginnt es bei 150° zu kochen und liefert, während der Thermometer fortwährend rasch steigt, ein farbloses Destillat von Essigsäureanhydrid. Der Rückstand besteht, wenn man die Operation bei 280° unterbricht, aus Benzoësäureanhydrid.

Neuerdings hat Loir[2]) das Essigsäure-Benzoësäureanhydrid sowohl durch Einwirkung von Chloracetyl auf Natriumbenzoat als auch von Benzoylchlorid auf Natriumacetat dargestellt und glaubt gefunden zu haben, dass die so erhaltenen Körper nicht identisch sind. Er bezeichnet das auf die erste Methode erhaltene Anhydrid als Acetylbenzoësäureanhydrid, das andere als Benzoylessigsäureanhydrid. Diese beiden Anhydride besitzen nach ihm dieselben physikalischen Eigenschaften und zeigen dieselben Erscheinungen bei der Destillation, wie es Gerhardt (s. o.) angiebt, sollen sich jedoch wesentlich durch ihr Verhalten gegen Salzsäure und Chlor unterscheiden. Werde nämlich das sog. Benzoylessigsäureanhydrid mit trockner Salzsäure behandelt, so destillire bei 130° Acetylchlorid, hingegen liefere das Acetylbenzoësäureanhydrid bei 130° nichts, bei 160° gehe Benzoylchlorid über. Mit reinem und trocknem Chlorgas gebe das Benzoylessigsäureanhydrid bei 140° Acetylchlorid und Monochlorbenzoësäure, das Acetylbenzoësäureanhydrid bei 170° Benzoylchlorid und Monochloressigsäure.

Loir giebt noch an, dass die von ihm dargestellten Anhydride sich bei einer Temperatur von 0° mit Natriumbisulfit zu einer in langen Nadeln krystallisirenden Verbindung vereinigen. Diese ist in Aether unlöslich, von Wasser wird sie gelöst und liefert dabei Schwefelsäure, schweflige Säure, Essigsäure und Benzoësäure.

Nach neueren Versuchen von Greene[3]) findet ein solcher Unterschied im Verhalten der beiden Essigsäure-Benzoësäureanhydride, wie ihn Loir be-

---

[1]) Gerhardt, Ann. chim. phys. (1853) [3] **37**, 308. Ann. Ch. (1853) **87**, 81.
[2]) Ann. chim. phys. (1879) [5] **18**, 132. Bull. soc. chim. (1879) **32**, 168.
[3]) Bull. soc. chim. (1880) **33**, 424. Berl. Ber. (1880) **13**, 1139.

obachtet haben will, durchaus nicht statt, beide Anhydride verhalten sich vielmehr gegen Salzsäure und gegen Chlor völlig gleich. Mit gasförmiger Salzsäure liefern beide, sowohl in der Kälte als beim Erhitzen, Acetylchlorid und Essigsäure neben Benzoylchlorid und Benzoësäure, die dann durch Destillation getrennt werden können. Mit Chlor erzeugen beide Anhydride Acetylchlorid und Chlorbenzoësäure neben Benzoylchlorid und Chloressigsäure, und zwar so, dass die beiden ersteren Körper in überwiegender Menge entstehen, wenn nicht vor der Einwirkung des Chlors auf 140—150° erhitzt wird.

2040. Benzoësäure-jod: $C_7H_5O.OJ$, eine Verbindung, die ebenfalls als ein gemischtes Anhydrid der Benzoësäure anzusehen wäre, hat Schützenberger[1]) nicht erhalten können. Bei Einwirkung von Chlorjod auf benzoësaures Natron erhielt er Jodbenzol und Bijodbenzol, die er als Zersetzungsproducte des vorher gebildeten Benzoësäure-jods ansieht (vgl. Essigsäure-jod §. 863).

2041. Benzoylsuperoxyd: $(C_7H_5O)_2O_2$. Diese dem Acetylsuperoxyd (§. 864) entsprechende Verbindung wurde von Brodie[2]) 1858 entdeckt. Sie entsteht, wenn Benzoylchlorid und Baryumsuperoxyd in Wasser zusammengebracht werden. Aus Aether erhält man das Benzoylsuperoxyd in Form grosser, glänzender Krystalle. Wird es über 100° erhitzt, so zersetzt es sich unter schwacher Explosion und Entwicklung von Kohlensäure. Beim Kochen mit Kali wird es in Benzoësäure und Sauerstoff gespalten, mit Amylen und Aether liefert es bei 100° Benzoësäure und ein leicht zersetzliches Oel.

2042. Benzoyl, Dibenzoyl, Radical der Benzoësäure: $(C_7H_5O)_2 = \begin{array}{c} C_6H_5.CO \\ | \\ C_6H_5.CO \end{array}$.
Schon vom Standpunkt der älteren Theorieen aus konnte die Existenz eines Körpers vorausgesehen werden, der zu der Benzoësäure in derselben Beziehung steht wie das Di-methyl zum Methylalkohol oder das Di-äthyl zum Aethylalkohol. Man hat desshalb schon seit lange versucht, das Radical der Benzoësäure zu isoliren, und zwar einerseits durch Einwirkung von Metallen auf Benzoylchlorid, wodurch unter Wegnahme von Chlor aus zwei Molecülen Benzoylchlorid die beiden Benzoyle in Bindung treten sollten, andrerseits aber durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Aldehyd der Benzoësäure (Bittermandelöl), der als Hydrür des Radicals Benzoyl aufgefasst werden kann, oder auf Metallverbindungen, die sich von diesem Benzaldehyd ableiten.

Nach den neueren Anschauungen könnte das isolirte Radical Benzoyl nicht wohl etwas anderes sein, als das später zu beschreibende Benzil, dem mit grosser Wahrscheinlichkeit die Formel: $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ zukommt.

Im Folgenden sind die über die Isolirung des Radicals Benzoyl vorliegenden Angaben kurz zusammengestellt.

Sowohl Olewinsky[3]) als auch Lippmann[4]) haben in der Absicht, das

[1]) Jahresb. 1861, 349 und 1862, 251.
[2]) Ann. Ch. (1858) **108**, 80; vgl. auch Sperlich und Lippmann, Zeitschr. f. Ch. (1871) N. F. **7**, 285.
[3]) Jahresb. 1861, 401.
[4]) Ibid. 1864, 355.

isolirte Benzoyl zu bereiten, aber ohne Erfolg, Benzoylchlorid auf das bei Einwirkung von Natrium auf Benzaldehyd entstehende Product einwirken lassen.

Nach Brigel's[1]) Angaben entsteht, wenn Benzoylchlorid in trocknem Aether mit Natriumamalgam behandelt wird, ein Körper von der Zusammensetzung des Benzoyls, der aus heissem Alkohol in farblosen, glänzenden Prismen krystallisirt, unzersetzt sublimirt und bei 146° schmilzt. Lippmann[2]) behauptet, Natriumamalgam wirke auf Benzoylchlorid nicht ein, nur beim Einleiten von Salzsäure fände Reaction statt und es werde dann, wie §. 1964 schon erwähnt, Benzylalkohol gebildet. Auch Jena[3]) konnte nach Brigel's Vorschrift, und auch bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel, das Brigel'sche Benzoyl nicht erhalten. Nach neueren Versuchen von Klinger[4]) wirkt Natriumamalgam (von 6 pct. Natrium-Gehalt) auf reines Benzoylchlorid ungemein heftig ein, bisweilen sogar unter Feuererscheinung. In ätherischer Lösung und namentlich bei Anwendung von schwächerem Natriumamalgam ist die Reaction weniger lebhaft, tritt aber doch von selbst ein. Es entstehen stets reichliche Mengen von Benzil (Schmelzpunkt 90°); daneben der von Brigel beschriebene Körper und bisweilen, in sehr kleiner Menge, eine krystallisirbare Substanz, die bei 235—240° schmilzt.

Schwefelderivate der Benzoësäure. 2043.

Aus der Benzoësäure leiten sich zunächst verschiedene schwefelhaltige Säuren ab, deren Constitution aus folgenden Formeln ersichtlich ist:

	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}S$	$\left.\begin{matrix}C_7H_5S\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_7H_5S\\H\end{matrix}\right\}S$
	Thiobenzoësäure	Thiobenzoylsäure	Dithiobenzoësäure
oder:	$C_6H_5.CO.SH$	$C_6H_5.CS.OH$	$C_6H_5.CS.SH$.

Die Thiobenzoësäure ist der Thiacetsäure (§. 858) analog, sie enthält den Schwefelwasserstoffrest: SH, in Verbindung mit dem normalen, Sauerstoff-haltigen Radical Benzoyl. In der isomeren Thiobenzoylsäure dagegen ist der Wasserrest: OH, und das geschwefelte Radical Thiobenzoyl enthalten. Bei der Dithiobenzoësäure endlich sind die zwei Sauerstoffatome der normalen Benzoësäure durch Schwefel ersetzt.

An diese schwefelhaltigen Benzoësäuren reihen sich dann weiter die beiden folgenden Verbindungen an, von welchen die erste dem Benzoësäureanhydrid (§. 2038), die zweite dem Benzoylsuperoxyd (§. 2041) entspricht:

$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}S$	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}S_2$
Benzoylsulfid	Benzoyldisulfid.

Das Benzoylsulfid wurde, wenn gleich in etwas unreinem Zustande, schon 1832 von Liebig und Wöhler erhalten.

---

[1]) Ann. Ch. (1865) **135**, 171.
[2]) Ibid. (1866) **137**, 252.
[3]) Ibid. (1870) **155**, 104.
[4]) Privatmittheilung.

Die Thiobenzoësäure, oder wenigstens ihre Salze, sind zuerst von Cloëz 1860 durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Schwefelkalium dargestellt worden.

Das Benzoyldisulfid erhielt Mosling 1861 aus Benzoësäureanhydrid und Schwefelwasserstoff. 1863 stellte Tüttscheff den Aether der Thiobenzoësäure durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Kaliumverbindung des Mercaptans dar. Eine ausführliche Abhandlung über die Thiobenzoësäure und die übrigen Schwefelverbindungen des normalen Benzoyls wurde 1868 von Engelhardt, Latschinoff und Malyscheff veröffentlicht.

Die Dithiobenzoësäure ist 1868 von Engelhardt und Latschinoff beschrieben worden.

Die Thiobenzoylsäure erhielt Fleischer 1866 durch Oxydation des Benzylensulfid (§. 2000).

Die beiden letzten Verbindungen werden bei den Benzenylabkömmlingen besprochen werden (§. 2073).

2044. Thiobenzoësäure: $C_7H_5O.SH = C_6H_5.CO.SH$[1]. Die Thiobenzoësäure bildet sich leicht bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine alkoholische Lösung von Schwefelkalium. Sie entsteht ferner wenn Thiobenzoësäureäther, Thiobenzoësäureanhydrid (Benzoylsulfid) oder auch Benzoësäureanhydrid mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoffkalium gekocht werden. Aus dem Thiobenzoësäureanhydrid wird sie auch bei Einwirkung von alkoholischem Kali oder von wässrigem Ammoniak gebildet.

Die freie Säure fällt aus der wässrigen Lösung des Kalisalzes durch Zusatz von Salzsäure als gelbes, in der Kälte zu einer weissen, strahlig-krystallinischen Masse erstarrendes Oel nieder. Sie schmilzt bei 24°, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, zersetzt sich aber bei der Destillation. In Wasser ist sie unlöslich, von Aether, Schwefelkohlenstoff und Alkohol wird sie leicht gelöst. Durch Oxydation, z. B. beim Erwärmen mit Salpetersäure liefert sie leicht Benzoyldisulfid; schon beim Verdunsten der alkoholischen Lösung wird Disulfid gebildet.

Die von Cloëz als freie Thiobenzoësäure beschriebene Substanz halten Engelhardt, Latschinoff und Malyscheff wohl mit Recht für Benzoyldisulfid.

Salze der Thiobenzoësäure. Das in Wasser sehr lösliche Kalisalz krystallisirt aus absolutem Alkohol in durchsichtigen, etwas gelblich gefärbten Tafeln und Prismen. Das Natronsalz krystallisirt schwer; das Barytsalz bildet wasserhaltige Blättchen. Das Silbersalz ist ein gelblich weisser, das Bleisalz ein weisser Niederschlag; beide zersetzen sich leicht unter Bildung von Schwefelmetall. Kupfervitriol erzeugt in der Lösung des Kalisalzes einen grünlichgelben Niederschlag, der bei überschüssigem Kupfersalz bald roth wird (Kupferoxydul), während Benzoyldisulfid entsteht. Eisenchlorid giebt einen violettbraunen Niederschlag;

---

[1]) Cloëz, Jahresb. 1860, 298; Ann. Ch. (1860) **115**, 27. Engelhardt, Latschinoff u. Malyscheff, Jahresb. 1868, 575, Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 353. Weddige, J. pr. Ch. (1871) N. F. **4**, 59.

in alkoholischer Lösung tritt bald Oxydation ein, es scheidet sich reines Benzoyldisulfid aus, während Eisenchlorür gebildet wird.

Aether der Thiobenzoësäure. Der Thiobenzoësäure-äthyläther: $C_7H_5O.S.C_2H_5$, ist von Tüttscheff[1]) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Blei- oder Natriummercaptid bei Anwesenheit von Aether erhalten worden. Er entsteht auch wenn Aethyljodid auf thiobenzoësaures Silber einwirkt. Er siedet bei 243°. Beim Kochen mit Kalilauge liefert er Mercaptan und Benzoësäure; alkoholisches Kaliumsulfhydrat erzeugt Mercaptan und Thiobenzoësäure. Durch Silberpermanganat wird er in Gegenwart von Schwefelsäure in Benzoësäure und Aethylsulfosäure verwandelt (Beckmann[2]).

Der Thiobenzoësäure-amyläther, aus Amylmercaptan und Benzoylchlorid dargestellt, siedet bei 271°. Von übermangansaurem Kalium oder Silber wird er selbst in der Wärme nur wenig angegriffen (Beckmann).

Thiobenzoësäure-Phenyläther, Benzoësäure-Thiophenol: $C_6H_5CO.S.C_6H_5$, wurde zuerst von Michler[3]) bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylsulfhydrat: $C_6H_5.SH$ (§. 1904), bemerkt und später von Schiller und Otto[4]) beim Erhitzen der beiden Componenten am aufsteigenden Kühler oder besser in Röhren auf 120° in grösserer Menge erhalten.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und krystallisirt aus Weingeist oder Benzol in langen farblosen glänzenden, bei 56° schmelzenden Nadeln.

Der Thiobenzoësäure-Phenyläther liefert mit Chlor: Benzoylchlorid, Chlorschwefel und Chlorsubstitutionsproducte des Benzols, darunter Paradichlorbenzol, bei Gegenwart von Wasser Benzoësäure, Benzolsulfosäure und Benzolsulfochlorid.

Thiobenzoësäure-Paratolyläther: $C_6H_4\begin{cases}[1]S.CO.C_6H_5\\ [4]CH_3\end{cases}$, entsteht nach Schiller und Otto[5]) bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Paratolylsulfhydrat; der Aether ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff und krystallisirt aus Alkohol in grossen, bei 75° schmelzenden Krystallen.

Thiobenzoësäureanhydrid, Benzoylsulfid, Schwefelbenzoyl: $(C_7H_5O)_2S$[6]), wird am besten aus thiobenzoësaurem Kali und Benzoylchlorid dargestellt. Das Product hinterlässt nach dem Waschen mit Wasser und kohlensaurem Natron ein in Aether lösliches Oel und beim Verdunsten dieser ätherischen Lösung bleibt eine in der Kälte krystallinisch erstarrende Flüssigkeit. Das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether gereinigte Benzoylsulfid bildet grosse, prismatische Krystalle, die bei 48° schmelzen und sich

---

[1]) Jahresb. 1863, 483.
[2]) Z. pr. Ch. (1878) N. F. **17**, 463.
[3]) Berl. Ber. (1874) **7**, 1312.
[4]) Ibid. (1876) **9**, 1634.
[5]) Ibid. (1876) **9**, 1636.
[6]) Engelhardt, Latschinoff u. Malyscheff, Jahresb. 1868, 575. Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 353. Liebig und Wöhler, Ann. Ch. (1832) **3**, 267. Weddige, J. pr. Ch. (1871) N. F. **4**, 59.

bei der Destillation zersetzen. Mit wässrigem Ammoniak erzeugt es beim Erwärmen Benzamid und thiobenzoësaures Salz; von alkoholischem Kali wird es in Benzoësäure und Thiobenzoësäure, von alkoholischem Schwefelwasserstoffkalium in Thiobenzoësäure gespalten.

Das von Liebig und Wöhler durch Destillation von Benzoylchlorid mit Schwefelblei dargestellte Schwefelbenzoyl, eine weiche, halbkrystallinische Masse, ist nach den Versuchen von Engelhardt, Latschinoff und Malyscheff sehr unreines Thiobenzoësäureanhydrid; es enthält u. a. Benzoyldisulfid und Dithiobenzoësäure. Wird die Destillation, durch welche das Thiobenzoësäureanhydrid zersetzt wird, vermieden, so entsteht zwar auch Benzoyldisulfid, aber als Hauptproduct Thiobenzoësäureanhydrid.

Die von Weddige gemachte Angabe, bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Schwefelwasserstoffkalium entstehe nicht Thiobenzoësäure, sondern Benzoylsulfid, erklärt sich leicht aus der oben zuerst beschriebenen Bildungsweise des Thiobenzoësäureanhydrids.

Benzoyldisulfid[1]): $(C_7H_5O)_2S_2$, entsteht leicht bei Oxydation der Thiobenzoësäure an der Luft oder durch Salpetersäure und bei Einwirkung von Eisenchlorid oder Kupfervitriol auf thiobenzoësaure Salze. Es wird am besten aus thiobenzoësaurem Kali dargestellt, indem man der wässrigen Lösung eine Lösung von Jod in Jodkalium zusetzt. Mosling erhielt es durch Erwärmen von Benzoësäureanhydrid in trocknem Schwefelwasserstoff; Bunge durch elektrolytische Oxydation der Thiobenzoësäure. Es bildet bei 128° schmelzende Krystalle. In Wasser ist es nicht, in siedendem Alkohol schwer löslich, von Schwefelkohlenstoff wird es leicht gelöst.

Sulfocyanbenzoyl: $C_6H_5.CO.S.CN$, entsteht nach Miquel[2]) bei der Behandlung von Benzoylchlorid mit Rhodanblei und bildet eine fast farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch, welcher an bittere Mandeln erinnert; es hat das spec. Gew. 1,197 bei 16° und siedet im luftverdünnten Raum bei 200—205°. Bei gewöhnlichem Luftdrucke zersetzt es sich unter Bildung von Kohlenoxysulfid. Gegen Wasser verhält es sich ähnlich wie Rhodanacetyl und liefert hierbei Benzamid. Mit Ammoniak geht es in Benzoyl-sulfoharnstoff, mit Anilin in Benzoyl-phenylsulfoharnstoff über. Benzylamin liefert Benzoylbenzylsulfoharnstoff.

2045. Amide der Benzoësäure.

Wenn die Hydroxylgruppe in der Benzoësäure durch den Amidrest: NH_2, vertreten ist, so erhält man das dem Acetamid: $CH_3.CO.NH_2$ (§. 865), vollständig analoge Benzamid: $C_6H_5.CO.NH_2$, welches man auch als Ammoniak auffassen kann, in welchem 1 Wasserstoffatom durch das Radical Benzoyl ersetzt ist.

Aus dem Benzamid leiten sich dann durch Vertretung der mit Stickstoff

---

[1]) Mosling, Jahresb. 1861, 402; Ann. Ch. (1861) **118**, 303. Engelhardt, Latschinoff und Malyscheff loc. cit. Runge, Berl. Ber. (1870) **3**, 297.

[2]) Compt. rend. (1875) **81**, 1209; Bull. soc. chim. (1876) **25**, 12.

verbundenen Wasserstoffatome durch Alkohol- oder Säureradicale eine Anzahl Verbindungen ab, welche andrerseits auch als Aminbasen oder Säureamide betrachtet werden können, in denen Wasserstoffatome durch Benzoyl vertreten sind. Dieselben sind hier als complicirtere Amide der Benzoësäure bezeichnet. Den beiden Auffassungen entsprechen die wichtigsten Bildungsweisen der hierher gehörigen Körper. Sie können einerseits aus dem Benzamid durch die Einführung irgend welcher Radicale dargestellt, andrerseits aus Aminbasen oder aus Amiden durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder Benzoësäure gewonnen werden.

Im Nachfolgenden sind die complicirteren Amide der Benzoësäure in folgender Reihenfolge besprochen:

Benzoylderivate von Ammoniakbasen der Fettreihe (§§. 2047—2050).
» » » der aromatischen Reihe (§§. 2051 bis 2055).
» der Amidophenole (§. 2056).
» der Ammoniakbasen aromatischer Alkohole und Aldehyde (§. 2057).
» der Amidosäuren (§§. 2058—2062).
» von Säureamiden (§§. 2063—2065).
» des Phenylhydrazins und Diazobenzols (§. 2066).

Hieran schliessen sich:
die Benzoylverbindungen des Hydroxylamins (§§. 2067—2069).

Verhalten der Amide der Benzoësäure.

Das Benzamid verhält sich nicht eigentlich wie eine Säure, kann jedoch ein Wasserstoffatom der Amidogruppe gegen gewisse Metalle austauschen. Die durch Säureradicale substituirten Benzamide sind zum Theil starke Säuren. Es gilt dieses namentlich von den Benzoylsulfamiden, welche die Kohlensäure aus Carbonaten austreiben und Salze bilden (Anna Wolkow). Mit Fünffachchlorphosphor liefern einige complicirtere Amide der Benzoësäure isolirbare Amid- und Imidchloride (§§. 2079—2080), deren Studium durch ihre leichte Zersetzlichkeit sehr erschwert wird.

2046. Benzamid[1]): $C_7H_5O.NH_2 = C_6H_5.CO.NH_2$, von Liebig und Wöhler 1832 entdeckt. Es entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Ammoniak (Liebig und Wöhler), auf kohlensaures Ammonium (Gerhardt), auf Kaliumamid (Landolt und Baumert), auf schwefelsaures Argent-diammonium (Engelhardt). Es bildet sich ferner bei der Destillation von Benzoësäure (50 Th.) mit Ammoniumsulfocyanat (31 Th.), bei der Einwirkung von Ammo-

[1]) Liebig u. Wöhler, Ann. Ch. (1832) **3**, 268. Gerhardt u. Chiozza, Ann. chim. phys. (1856) [3] **46**, 135. Baumert u. Landolt, Ann. Ch. (1859) **111**, 1; Jahresb. 1859, 126. Engelhardt, Ann. Ch. (1858) **108**, 386; Jahresb. 1858, 279. Fehling, Ann. Ch. (1838) **28**, 48. Schwarz, ibid. (1850) **75**, 195; Jahresb. 1850, 411. Petersen, Ann. Ch. (1858) **107**, 331. Head, Jahresb. 1858, 314. Laurent, Revue scient. **16**. 391. Dumas, Malaguti et Leblanc, Compt. rend. (1847) **25**, 734.

niak auf Benzoësäureäther (§. 2025) oder von Benzoësäureanhydrid (§. 2038) auf Ammoniak, Oxamid oder Harnstoff (Scheitz, Marsh und Geuther[1]). Ausserdem wird es aus Hippursäure erhalten, wenn diese mit Wasser und Bleioxyd gekocht wird (Fehling, Schwarz), oder wenn man sie mit trockner Salzsäure erhitzt (Strecker). Nach Petersen's Angaben, die Head nicht bestätigt fand, soll auch bei Destillation von benzoësaurem Natron mit Salmiak etwas Benzamid erzeugt werden.

Darstellung. Liebig und Wöhler sättigten Benzoylchlorid mit Ammoniakgas; man reibt zweckmässiger, nach Gerhardt's Vorschlag, Benzoylchlorid mit käuflichem kohlensaurem Ammoniak zusammen, zieht mit kaltem Wasser aus und krystallisirt das Ungelöste um. Benzoësäureäther mit wässrigem Ammoniak zusammengestellt, setzt nach längerer Zeit grosse Krystalle von Benzamid ab (Deville); die Umwandlung erfolgt rasch, wenn man in verschlossenen Apparaten über 100 erhitzt (Dumas, Malaguti und Leblanc). Löst man Benzoylchlorid in Alkohol und setzt dann wässriges Ammoniak zu, so scheidet sich rasch Benzamid aus (Laurent).

Das Benzamid ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in siedendem Wasser löst es sich leicht, besonders bei Anwesenheit von etwas Ammoniak; von Alkohol und Aether wird es leicht gelöst. Die heisse wässrige Lösung liefert beim raschen Erkalten kleine Blättchen, beim langsamen Erkalten entstehen feine Nadeln, die sich allmählich in grosse Krystalle umwandeln. Aus schwach ammoniakalischer Lösung bei der directen Bereitung aus Benzoësäureäther und beim Erkalten der geschmolzenen Substanz erhält man wohl ausgebildete Krystalle des klinorhombischen Systems (Klein[2]). Es schmilzt bei 128° und siedet bei 286—290° fast ohne Zersetzung.

Verhalten. Das Benzamid kann durch Wasseraufnahme in Benzoësäure übergehen:

$$C_6H_5.CO.NH_2 + H_2O = C_6H_5.COOH + NH_3.$$

Diese Reaction geht jedoch selbst mit concentrirter Kalilauge oder starker Salzsäure erst beim Kochen vor sich. Durch Wasserverlust liefert das Benzamid Benzonitril:

$$C_6H_5.CO.NH_2 - H_2O = C_6H_5.CN.$$

Diese Umwandlung wird hervorgebracht durch Phosphorsäureanhydrid (Gerhardt und Chiozza), durch Phosphorsuperchlorid (Cahours) und durch Phosphorsulfid (Henry[3]), ferner durch Erwärmen mit Kalium, trocknem Baryumoxyd (Liebig und Wöhler, Gerhardt und Chiozza, Fehling), gebranntem Kalk (Wöhler[4]), Anschütz und G. Schultz[5]), mit Benzoylchlorid (Socoloff), mit Benzoësäureanhydrid (Gerhardt und Chiozza) oder mit benzoësaurem

[1]) Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 302.
[2]) Ann. Ch. (1873) **166**, 184.
[3]) Ibid. (1869) **152**, 150. Berl. Ber. (1869) **2**, 307.
[4]) Ann. Ch. (1878) **192**, 362.
[5]) Ibid. (1879) **196**, 48.

Kalium (Kekulé [1]). Auch wenn die Dämpfe von Benzamid durch eine glühende Röhre geleitet werden, entsteht etwas Benzonitril. Kohlenoxychlorid wirkt nach Schmidt [2]) bei 160—170° auf Benzamid ein und liefert Benzoylchlorid, Benzonitril, Kyaphenin, Kohlensäure und Salmiak. Mit Sulfocarbonylchlorid ($CSCl_2$) entsteht nach Rathke und Schäfer [3]) Benzonitril, Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxysulfid und Chlorwasserstoff. Wird Benzamid in wasserhaltigem Aether mit Natriumamalgam unter Verhütung alkalischer Reaction behandelt, so entsteht nach Guareschi [4]) Bittermandelöl und Benzylalkohol.

Eine leicht zersetzbare Verbindung des Benzamids mit Salzsäure: $C_7H_5O.NH_2.HCl$, die man auch als: $C_6H_5.C\begin{cases}NH_2\\OH\\Cl\end{cases}$, auffassen kann (§. 2079), erhält man in langen Prismen beim Erkalten einer heiss bereiteten Lösung von Benzamid in concentrirter Salzsäure (Dessaignes [5]). Dieselbe entsteht, wie später noch erwähnt wird, beim Einleiten von Salzsäure in ein Gemenge von gleichen Molecülen Benzonitril und Wasser (Pinner und Klein [6]). Beim Durchleiten von trockner Salzsäure durch geschmolzenes Benzamid entsteht Dibenzamid (§. 2064) Schäfer [7]).

Mit Brom vereinigt sich das Benzamid zu einer rubinrothen krystallisirten Verbindung: $C_7H_5O.NH_2Br_2$, wenn man es in Brom auflöst und die Lösung einige Tage stehen lässt (Laurent). Brom und Wasser erzeugen nach Reinecke [8]) Substitutionsproducte der Benzoësäure.

Phosphorsuperchlorid liefert, wie oben schon erwähnt, beim Erhitzen mit Benzamid Benzonitril (Cahours). Henke [9]) glaubt, dass bei dieser Reaction das Nitril direct entstehe, weil selbst das unter 100° dargestellte Product der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Benzamid schon nach Phosphoroxychlorid und Nitril riecht und mit Wasser Benzonitril liefert. Gerhardt [10]) nimmt dagegen an, dass zunächst ein Zwischenproduct: $C_6H_5.CCl_2.NH_2$, und Phosphoroxychlorid gebildet werde. Dieses Zwischenproduct zersetze sich jedoch beim Erwärmen und liefere zunächst $C_6H_5.CCl.NH = C_6H_5.C\begin{cases}Cl\\NH\end{cases}$, und Salzsäure und bei weiterem Erhitzen Salzsäure und Benzonitril (vgl. auch bei Benzanilid §. 2051 und Amidine §. 2081). Nach Wallach [11]) entsteht bei schwachem Erwärmen von Fünffachchlorphosphor mit

[1]) Berl. Ber. (1873) **6**, 113.
[2]) J. pr. Ch. (1872) N. F. **5**, 60.
[3]) Ann. Ch. (1873) **169**, 109.
[4]) Gazz. chim. ital. (1874) **4**, 465.
[5]) Ann. Ch. (1852) **82**, 235.
[6]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1896.
[7]) Ann. Ch. (1873) **169**, 109.
[8]) Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 367.
[9]) Ann. Ch. (1858) **106**, 276.
[10]) Traité (1862) IV. 762.
[11]) Berl. Ber. (1875) **8**, 307. Ann. Ch. (1877) **184**, 19.

Benzamid und plötzlichem Abkühlen ein Krystallbrei, der nach dem Absaugen auf einer porösen Platte Salzsäure ausstösst und phosphorhaltig ist.

Schwefelsäureanhydrid erzeugt mit Benzamid neben Benzonitril Sulfobenzoësäure (§. 2192) Engelhardt [1]). Mit Aethylnitrit entsteht nach V. Meyer und Stüber [2]) Benzoësäureäthyläther.

Beim Erhitzen mit Phenol wird unter Austritt von Ammoniak Phenylbenzoat (§. 2029) gebildet (Guareschi [3]).

Quecksilberoxyd löst sich reichlich in einer warmen, wässrigen Lösung von Benzamid. Das Product erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei und liefert beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol glänzende Blättchen der Verbindung: $(C_6H_5.CO.NH)_2Hg$, welche bei 222—224° schmilzt. Hieraus entsteht mit Benzoylchlorid: Benzoësäure, Benzonitril und Quecksilberchlorid, mit Schwefelkohlenstoff oder Sulfoharnstoff: Schwefelquecksilber, Benzamid und Benzonitril (Oppenheim [4]).

Complicirtere Amide der Benzoësäure.

2047. Benzoylderivate von Ammoniakbasen der Fettreihe.

Von den Benzoylverbindungen der Aminbasen der Fettkörperreihe sind bis jetzt nur wenig Repräsentanten bekannt geworden. Die einfachsten Körper dieser Art, das Benzoyl-methylamin und Benzoyl-äthylamin, sind sogar noch nicht dargestellt. Dagegen sind die Abkömmlinge von Basen der Radicale einiger Aldehyde (Anhydride zweiwerthiger Alkohole) besser untersucht worden.

2048. Benzoylirte Aminbasen.

Methylendibenzamid: $C_{15}H_{14}N_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5.CO.NH\\C_6H_5.CO.NH\end{matrix}\right\}CH_2$, entsteht nach E. Hepp und Spiess [5]) beim Behandeln von 2 Mol. Benzonitril (verdünnt mit dem gleichen Volumen Chloroform) in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure mit 1 Mol. Methylal. Die Reaction wird anfangs durch Abkühlen gemässigt, hierauf lässt man das Gemisch einige Zeit stehen, giesst es dann in Wasser und destillirt das Chloroform ab. Das im Rückstand enthaltene Product wird mit Ammoniak gewaschen und aus Alkohol krystallisirt. Das Methylendibenzamid ist beinahe unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und heissem Alkohol und krystallisirt in langen, weissen, verfilzten Nadeln, die bei 212° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Mit verdünnten Säuren liefert es Benzamid, mit Alkalien Benzoësäure.

---

[1]) Zeitschr. f. Ch. (1864) **7**, 85.

[2]) Berl. Ber. (1871) **4**, 962; Ann. Ch. (1873) **165**, 185.

[3]) Berl. Ber. (1873) **6**, 758.

[4]) Ibid. (1873) **6**, 1392.

[5]) Ibid. (1876) **9**, 1427.

Aethylidendibenzamid: $C_{16}H_{16}N_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CO.NH \\ C_6H_5.CO.NH \end{matrix}\Big\} CH.CH_3$, wurde zuerst 1856 von Limpricht[1]) durch Behandeln von Aldehydammoniak: $CH_3.CH{<}^{OH}_{NH_2}$ (§. 840), mit Benzoylchlorid erhalten. Nach Nencki[2]) entsteht es auch, wenn man Benzamid mit Aldehyd behandelt, dem man einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt hat. Nach Hepp und Spiess[3]) wird es dargestellt, wenn man in gut gekühlte concentrirte Schwefelsäure zunächst unter Schütteln 1—1½ pct. Paraldehyd und hierauf 2 Mol. Benzonitril auf 1 Mol. Paraldehyd einträgt. Man verdünnt nach mehrstündigem Stehen mit Wasser, wäscht das ausgeschiedene weisse Pulver mit Ammoniak aus, um gebildete Benzoësäure zu entfernen und krystallisirt aus Alkohol um. Das Aethylidendibenzamid ist wenig in Wasser, besser in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, noch leichter in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in langen, weissen, bei 204° schmelzenden Nadeln, welche unzersetzt sublimiren. Es liefert mit Bleisuperoxyd, salpetriger Säure, Salzsäure oder Schwefelsäure leicht Benzamid und Aldehyd, mit alkoholischem Kali oder Salpetersäure Benzoësäure. Das §. 2060 beschriebene, aus Hippursäure darstellbare Hipparaffin scheint nichts anders zu sein als Aethylidendibenzamid.

Benzoyl-Chloralammoniak[4]): $C_9H_8Cl_3NO_2 = C_6H_5.CO.NH.C\begin{cases} H \\ OH \\ CCl_3 \end{cases}$, wird aus Benzamid und Chloral unter Erwärmen gebildet und krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Tafeln. Es ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 150°. Mit Cyankalium in alkoholischer Lösung behandelt liefert es Blausäure und einen Körper von der Formel: $C_{20}H_{11}Cl_4N_4O$, der aus Alkohol in kleinen, weissen, bei 131° schmelzenden Nadeln krystallisirt (R. Schiff und Speciale[5]).

Trichloräthyliden-dibenzamid: $C_{16}H_{13}Cl_3N_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CO.NH \\ C_6H_5.CO.NH \end{matrix}\Big\} CH.CCl_3$, entsteht nach E. Hepp und Spiess[6]) bei der Einwirkung von 1 Mol. Chloral auf 2 Mol. Benzonitril in einer Lösung von Schwefelsäure. Es ist sehr schwer in Aether, besser in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, am leichtesten in heissem Alkohol löslich und krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 257° schmelzen und, höher erhitzt, Zersetzung erleiden. Beim Kochen mit verdünnten Säuren geht es in Benzamid über.

Benzoyl-butylchloralammoniak: $C_6H_5CO.NH.C\begin{cases} H \\ OH \\ CH_2.CH_2.CCl_3 \end{cases}$, wird

---

[1]) Ann. Ch. (1856) **99**, 119.
[2]) Berl. Ber. (1874) **7**, 159.
[3]) Ibid. (1876) **9**, 1424.
[4]) Jacobsen, Ann. Ch. (1871) **157**, 245. Wallach, Berl. Ber. (1872) **5**, 255.
[5]) Gazz. chim. ital. (1879) **9**, 343.
[6]) Berl. Ber. (1876) **9**, 1428.

nach R. Schiff und Tassinari [1]) bei der Einwirkung von Butylchloral: $C_4H_5Cl_3O$, auf Benzamid gebildet und schmilzt bei 132—133°; es ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Oenanthyliden-dibenzamid: $C_{21}H_{26}N_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CO.NH \\ C_6H_5.CO.NH \end{matrix}\}CH.C_6H_{13}$. wurde von Medicus [2]) durch Erhitzen von Benzamid mit dem aus Ricinusöl bereiteten Oenanthol (§. 918) dargestellt. Es bildet eine weisse, flockig-krystallinische Masse, die in siedendem Alkohol leicht löslich ist und bei 128° schmilzt. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt die Verbindung in Oenanthol und Benzamid.

2049. Benzoylirte Imidbasen.

Dimethyl-benzamid: $C_6H_5.CO.N<\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}, = N\begin{cases} CO.C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$, entsteht nach Hallmann [3]) aus Dimethylamin (§. 711) und Benzoylchlorid in ätherischer Lösung. In Wasser leicht lösliche, bei 41—42° schmelzende Krystalle. Es siedet bei 255—257°. Wird das Dimethylbenzamid mit Salzsäure auf 200° erhitzt, so zerfällt es in Dimethylamin und Benzoësäure. Mit Chlorkohlenoxyd liefert es schon bei gewöhnlicher Temperatur Dimethyl-benzanilidchlorid, $C_6H_5C.<\begin{matrix} Cl_2 \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}$ (§. 2079).

Diäthyl-benzamid: $C_6H_5.CO.N\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}, = N\begin{cases} CO.C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}$, aus Diäthylamin (§. 711) und Benzoylchlorid erhalten, ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel, das bei 280—282° (corr.) siedet (Hallmann [3]).

2050. Benzoylderivate der Cyanamide [4]).

Benzoylchlorid wirkt auf Cyanamid: CN_2H_2 (§. 590), nicht ein; mit trocknem Natriumcyanamid: CN_2HNa, liefert es Benzonitril, Kohlensäure, Chlornatrium und Benzoyl-ammelin; in Aether entsteht das leicht zersetzliche Benzoylcyanamid, Tribenzoylmelamin, Cyanamid, Benzonitril und Kohlensäure. Wird Benzoylchlorid und Cyanamid, in Aether gelöst, mit Natriumäthylat versetzt, so scheidet sich Natriumbenzoylcyanamid aus, welches beim Erhitzen in Benzonitril und Natriumcyanat zerfällt.

Dibenzoyl-dicyandiamid: $\begin{matrix} C_6H_5.CO.N \\ C_6H_5.CO.N \end{matrix}\}C_2H_2N_2$, entsteht bei der Destillation von Tribenzoylmelamin. Weisses, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliches, bei 112° schmelzendes Pulver.

---

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1785.
[2]) Ann. Ch. (1871) **157**, 44.
[3]) Berl. Ber. (1876) **9**, 846.
[4]) Gerlich, J. pr. Ch. (1876) N. F. **13**, 270.

Tribenzoyl-melamin: $\left.\begin{matrix} C_6H_5.CO.N \\ C_6H_5.CO.N \\ C_6H_5.CO.N \end{matrix}\right\} C_3N_3H_3$, durch Polymerisation von Benzoylcyanamid entstanden, ist ein gelbes, in Wasser und Alkohol unlösliches, in Schwefelsäure und Phenol lösliches Pulver, welches bei 275° unter Zersetzung schmilzt. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom liefert es Kohlensäure, Blausäure, Benzonitril, Dibenzoyl-dicyandiamid und Pseudotriphenylmelamin: $(C_6H_5)_3.C_3H_3N_6$.

Benzoyl-ammelin: $C_6H_5.CO.NH.C_3H_3N_4O$, bei der Behandlung von Natriumcyanamid mit Benzoylchlorid entstehend, ist eine gelbe, in Wasser nicht, in Aether schwer, in Alkohol, Benzol, Natronlauge und Essigsäure leicht lösliche Masse, welche beim Erhitzen Kohlensäure, Cyanamid und Benzonitril liefert.

Benzoylderivate von Ammoniakbasen der aromatischen Reihe. 2051.

1) Benzoylderivate aromatischer Amidbasen.

Benzanilid (Benzoylphenylamin, Phenylbenzamid): $C_{13}H_{11}NO = C_6H_5.CO.NH.C_6H_5 = N\left\{\begin{matrix} CO.C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right.$. Das Benzanilid entsteht leicht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid oder auch von Benzoësäureanhydrid auf Anilin (Gerhardt[1]). Es bildet sich auch aus Thiobenzanilid (§. 2074) beim Erhitzen mit alkoholischem Kali oder rothem Bleioxyd[2]). Aus Alkohol krystallisirt es in perlmutterglänzenden, bei 163° schmelzenden Blättchen. Es destillirt bei höherer Temperatur ohne Zersetzung. Von kochenden Säuren oder Alkalien wird es nicht angegriffen, beim Schmelzen mit Aetzkali spaltet es sich in Anilin und Benzoësäure, mit Schwefelsäureanhydrid erzeugt es Benzoyl-sulfanilsäure (§. 2052). Rauchende Salpetersäure führt das Benzanilid in die 3 isomeren Benzoylnitraniline (§. 2052) über. Mit Benzoylchlorid liefert es Dibenzanilid (§. 2064), mit Jodcyan entsteht Benzjodanilid (Schmelzpunkt 210°). Beim Kochen mit Schwefel erzeugt es, unter Wasserabspaltung, Benzenylamidobenzolsulfhydrat (§. 2078. A. W. Hofmann). Wird Benzanilid mit Succinylchlorid erwärmt, so entsteht nach Frerichs[3]) das salzsaure Salz einer gut krystallisirenden, bei 217° schmelzenden Base: $C_{42}H_{36}N_4$, die in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist. Fünffachchlorphosphor liefert zuerst ein Amidchlorid: $C_6H_5C\begin{matrix} Cl_2 \\ NH.C_6H_5 \end{matrix}$, welches beim Erwärmen in das Benzanilidimidchlorid: $C_6H_5C\begin{matrix} Cl \\ N.C_6H_5 \end{matrix}$, übergeht (§. 2080, Gerhardt[4]).

Substitutionsproducte des Benzanilids mit Substitution im Anilin sind sowohl aus Benzanilid durch Behandeln mit Brom, Salpeter- 2052.

[1]) Ann. Ch. (1853) 87, 164.
[2]) Leo, Inauguraldissert. Bonn 1878, 20.
[3]) Berl. Ber. (1877) 10, 1720.
[4]) Ann. Ch. (1858) 108, 217.

säure etc. als auch aus Benzoylchlorid und Substitutionsproducten des Anilins dargestellt worden. Sie sind isomer mit später bei den Substitutionsproducten der Benzoësäure zu behandelnden Substitutionsproducten des Benzanilids, bei welchen die Vertretung im Benzolkern der Benzoësäure stattgefunden hat: z. B. Benzoylnitranilin: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.(NO_2)$, isomer mit Nitrobenzanilid: $C_6H_4(NO_2).CO.NH.C_6H_5$ etc. Da die hier zu beschreibenden Körper wesentlich der substituirten Aniline wegen Interesse bieten, so sind in der folgenden Einzelbeschreibung Formeln gewählt, welche die Art der Vertretung im Benzolrest des Anilins möglichst bestimmt angeben.

Benzoyl-chloranilin: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4Cl = C_6H_4\begin{cases}[1]NH.CO.C_6H_5\\ [4]Cl\end{cases}$, entsteht nach Engelhardt aus Benzoylchlorid und Parachloranilin und krystallisirt aus Alkohol in kleinen glänzenden Nadeln.

Benzoyl-parabromanilin: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4Br = C_6H_4\begin{cases}[1]NH.CO.C_6H_5\\ [4]Br\end{cases}$, aus Benzanilid mit Brom in Eisessig, bildet farblose, dünne, bei 202° schmelzende Tafeln (Meinecke [1]). Bei weiterer Behandlung mit Brom entsteht ein bei 134° schmelzendes Benzoyl-dibromanilin (Johnson [2]).

Benzoyl-parajodanilin: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4J = C_6H_4\begin{cases}[1]NH.CO.C_6H_5\\ [4]J\end{cases}$ (Schmelzp. 180°), aus Benzoylchlorid und dem aus Jod oder Jodcyan auf Anilin entstehenden, bei 83° schmelzenden Jodanilin. Ein anderes bei 210° schmelzendes Benzoyljodanilin entsteht aus Benzanilid und Jodcyan (Frerichs und Rabe [3]).

Benzoyl-dijodanilin: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_3J_2$, aus Benzoylchlorid und Dijodanilin (Schmelzp. 96°) in Aether erhalten, krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen, bei 181° schmelzenden Nadeln (Rudolf [4]).

Benzoyl-nitranilide. Die drei der Theorie nach möglichen Modificationen von der Formel: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.NO_2$, sind bekannt. Sie entstehen gleichzeitig bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzanilid. Wird das so erhaltene Rohproduct mit Chloroform behandelt, so gehen die Ortho- und Meta-Verbindungen in Lösung, während das Benzoylparanitranilin ungelöst zurückbleibt. Wird aus dem Filtrat das Chloroform verjagt und der Rückstand in Alkohol gelöst, so krystallisirt zuerst die Metaverbindung (Mears [5]). Letztere ist auch aus Benzoylchlorid und Metanitranilin (§. 1694), aus dem gewöhnlichen Dinitrobenzol, direct erhalten worden.

Benzoyl-orthonitranilin: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.NO_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]NH.CO.C_6H_5\\ [2]NO_2\end{cases}$.

---

[1]) Berl. Ber. (1875) **8**, 564.
[2]) Ibid. (1877) **10**, 1710.
[3]) Ibid. (1877) **10**, 1717 u. 1718.
[4]) Ibid. (1878) **11**, 81.
[5]) Ibid. (1876) **9**, 774.

bildet lange, hellgelbe, in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln, die bei 94—95° schmelzen. Mit Zinn und Salzsäure geht es in Anhydro-benzoyl-diamidobenzol: $C_{13}H_{10}N_2$ (§. 2082), mit Kalilauge in Benzoësäure und o-Nitranilin (Schmelzp. 67°) über. Wird es nitrirt, so entsteht Metanitrobenzoyl-dinitranilin (Schmp. 165°) (§. 2120. Stöver[1]), v. Schwartz[2]).

Benzoyl-metanitranilin: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.NO_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]NH.CO.C_6H_5\\ [3]NO_2\end{cases}$ wurde zuerst von Engelhardt[3]) aus Benzoylchlorid und Metanitranilin (§. 1694) dargestellt und später von Chichester A. Bell[4]) näher untersucht. Mears[5]) erhielt es auch beim Nitriren von Benzanilid neben der Ortho- und Paraverbindung. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und krystallisirt aus Amylalkohol in durchsichtigen, bei 155°,5 schmelzenden Blättern. Mit Schwefelammonium oder Zinn und Salzsäure geht es in das bei 125° schmelzende Benzoyl-metadiamidobenzol über. Beim Nitriren entstehen aus ihm 3 Trinitrobenzanilide von den Schmelzpunkten 178°, 202° und 212° (v. Schwartz[6]).

Benzoyl-paranitranilin: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.NO_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]NH.CO.C_6H_5\\ [4]NO_2\end{cases}$, bildet kleine, farblose, bei 199° schmelzende Prismen. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht das bei 125° schmelzende Benzoyl-paradiamidobenzol, beim Behandeln mit Aetzkali Paranitranilin (Schmelzp. 146° §. 1694) und Benzoësäure. Salpetersäure erzeugt das bei 165° schmelzende Metanitrobenzoyl-dinitranilin, welches auch beim Nitriren von Benzoyl-orthonitranilin entsteht (Stöver[7]), v. Schwartz[6]).

Von Substitutionsproducten des Benzanilids, welche die Nitrogruppe und Brom im Benzolkern des Anilins enthalten, sind von Meinecke[8]) und H. M. Johnson[9]) einige dargestellt worden.

Benzoyl-orthobrom-paranitranilin: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_3.Br.NO_2 = C_6H_3\begin{cases}[1]NH.CO.C_6H_5\\ [2]Br\\ [4]NO_2\end{cases}$, entsteht beim Behandeln von Benzoyl-paranitranilin mit Brom neben Paranitrodibromanilin (Schmelzp. 203—204°). Lange, bei 160° schmelzende Nadeln. Es liefert beim Amidiren in Eisessig Benzoyl-orthobrom-paradiamidobenzol: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_3Br.NH_2$, farblose, bei 205° schmelzende Blätter, und dessen Acetverbindung (glänzende Tafeln). Kalilauge zersetzt das Bromnitrobenzanilid in Benzoësäure und das bei 104°,5 schmelzende Orthobrom-paranitranilin.

[1]) Berl. Ber. (1874) **7**, 463, 1315.
[2]) Ibid. (1877) **10**, 1708.
[3]) Petersb. Acad. Bull. **13**, 357 u. 379.
[4]) Berl. Ber. (1874) **7**, 497 u. 1504.
[5]) Ibid. (1876) **9**, 774.
[6]) Ibid. (1877) **10**, 1708.
[7]) Ibid. (1874) **7**, 463 u. 1314.
[8]) Ibid. (1876) **8**, 564.
[9]) Ibid. (1877) **10**, 1709.

Benzoyl-parabrom-orthonitranilin: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_3.Br.NO_2 = C_6H_3\begin{cases}[1]NH.CO.C_6H_5\\ [2]NO_2\\ [4]Br\end{cases}$, wird beim Bromiren von Benzoyl-orthonitranilin und beim Nitriren von Benzoyl-parabromanilin gebildet und krystallisirt in gelblichen, bei 137° schmelzenden Tafeln. Mit Kalilauge liefert es Benzoësäure und das bei 112—113° schmelzende Parabromorthonitranilin; mit Zinn und Salzsäure wird es in die bei 200° schmelzende Anhydrobase: $C_6H_5.C{\lt}^{N}_{N}{\gt}C_6H_3Br$ (§. 2082), verwandelt. Salpetersäure liefert ein bei 221° schmelzendes, in farblosen Nadeln krystallisirendes Benzoyl-parabrom-dinitranilin, welches auch beim Nitriren des bei 134° schmelzenden Benzoyldibromanilins erzeugt wird.

Benzoyl-metadiamidobenzol: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.NH_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]NH.CO.C_6H_5\\ [3]NH_2\end{cases}$, entsteht nach Chichester A. Bell [1]) bei der Reduction von Benzoyl-metanitranilin mit Schwefelammonium oder mit Zinn und Salzsäure. Es schmilzt bei 125° und ist in Chloroform unlöslich. Das schwefelsaure Salz der Base ist in Wasser schwer, das salpetersaure leicht löslich. Das salzsaure Salz wird schwer von kaltem, leicht von heissem Wasser aufgenommen (Sennewald [2]).

Benzoyl-paradiamidobenzol: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.NH_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]NH.CO.C_6H_5\\ [4]NH_2\end{cases}$, wird nach Stöver [3]) bei der Reduction von Benzoyl-paranitranilin dargestellt und schmilzt wie die vorige Verbindung bei 125°, ist jedoch in Chloroform leicht löslich (Sennewald [2]). Mit Kalilauge wird es in Benzoësäure und Paradiamidobenzol (Schmelzp. 140°) zerlegt.

Die dritte Modification des Benzoylnitranilins liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure, wie oben schon erwähnt, kein benzoylirtes Orthodiamidobenzol, sondern eine Anhydrobase (§. 2082).

Benzoyl-sulfanilidsäure: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.SO_3H = C_6H_4\begin{cases}[1]NH.CO.C_6H_5\\ [4]SO_3H\end{cases}$, entsteht nach Engelhardt und Latschinoff [4]) bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf gut gekühltes Benzanilid oder von Chlorbenzoyl auf Sulfanilidsäure (§. 1918) und deren Salze. Zur Darstellung ist die letzte Methode am geeignetsten. Beim Erwärmen von sulfanilidsaurem Kalium mit Benzoylchlorid bildet sich fast die theoretische Menge des benzoylsulfanilidsauren Kaliums. Nach der Einwirkung wird das Reactionsproduct mit Aether gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. Die hieraus abgeschiedene freie Säure ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in feinen Nadeln; in Alkohol ist sie leicht löslich, hingegen in Aether un-

[1]) Berl. Ber. (1874) 7, 497 u. 1504.
[2]) Ibid. (1876) 9, 775.
[3]) Ibid. (1874) 7, 1315.
[4]) Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. 4, 79 u. 266.

löslich; sie kann nicht ganz rein dargestellt werden, da sie leicht in Benzoësäure und Sulfanilidsäure zerfällt.

Das Kalisalz ist schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt mit 1½ Molecül H_2O in schönen weissen glänzenden Blättchen oder platten Nadeln. Das Kalksalz bildet Blättchen, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind, ebenso das Magnesiumsalz und das Bleisalz, von denen das letztere mit 4 Molecülen H_2O krystallisirt. Das Barytsalz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem ist es schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden Blättchen, welche 4 Molecüle Krystallwasser enthalten. Das Silbersalz und das grüne Kupfersalz krystallisiren in Nadeln, letzteres mit 6 Molecülen H_2O.

Benzoylderivate der Toluidine, etc. 2053.

Benzoyl-paratoluidin[1]): $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CH_3 = C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\ [4]NH.CO.C_6H_5\end{cases}$, entsteht aus Benzoylchlorid und Paratoluidin und bildet farblose, bei 155° schmelzende Nadeln, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Mit Kalilauge liefert es Benzoësäure und Toluidin, mit Salpetersäure eine Mono- und Dinitroverbindung. Fünffachchlorphosphor verwandelt es in ein leicht zersetzliches Imidchlorid (§. 2080).

Benzoyl-trichlortoluidin: $C_6H_5.CO.NH.C_6HCl_3.CH_3$, wurde von R. Schultz[2]) aus Amidotrichlortoluol (Schmelzp. 91°) und Benzoylchlorid beim Erhitzen auf 110° erhalten. Es bildet in Alkohol schwer lösliche, bei 213° schmelzende Nadeln.

Benzoyl-orthonitroparatoluidin[3]): $C_6H_5.CO.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3 = C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [2]NO_2\\ [4]NH.CO.C_6H_5\end{cases}$, aus Benzoylchlorid und Orthonitroparatoluidin (Schmelzpunkt 77°,5) erzeugt, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol und krystallisirt in hellgelben, durchsichtigen, bei 172° schmelzenden Prismen, welche unzersetzt sublimiren. Es wird von alkoholischer Kalilauge und starken Säuren in seine Componenten gespalten. Zinn und Salzsäure führen es in Benzoyl-orthoparatoluylendiamin (Schmelzp. 142°) über, Salpetersäure liefert ein bei 203° schmelzendes Benzoyl-dinitrotoluidin.

Benzoyl-metanitroparatoluidin: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3 = C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]NO_2\\ [4]NH.CO.C_6H_5\end{cases}$, entsteht nach Kelbe[4]) beim Behandeln von Benzoylparatoluidin mit Salpetersäure neben einer Dinitroverbindung, von der es durch eine alkoholische Lösung von Aetzkali getrennt wird, in der die Dinitroverbindung löslich ist. Es bildet lange, gelbe, in Wasser unlösliche Nadeln,

[1]) Kelbe, Berl. Ber. (1875) **8**, 875.
[2]) Ann. Ch. (1877) **187**, 279.
[3]) Cunerth, ibid. (1874) **172**, 228. Chichester A. Bell, Berl. Ber. (1874) **7**. 1504.
[4]) Kelbe, Berl. Ber. (1875) **8**, 875.

die bei 143° schmelzen. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° wird es in Benzoësäure und das bei 114° schmelzende Metanitroparatoluidin gespalten. Mit Zinn und Salzsäure entsteht das bei 240° schmelzende Benzenyl-toluylendiamin (§. 2082).

Benzoyl-orthonitrotoluidin: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$, und zwar: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [2]NO_2\\ [6]NH.CO.C_6H_5\end{cases}$ oder $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [2]NO_2\\ [5]NH.CO.C_6H_5\end{cases}$, entsteht beim Behandeln des aus flüssigem Dinitrotoluol dargestellten, bei 94°,5 schmelzenden Amidoorthonitrotoluols mit Benzoylchlorid und bildet gelbe, bei 145—146° schmelzende Nadeln (Cunerth [1]).

Benzoyl-dinitroparatoluidin: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_2(NO_2)_2CH_3 = C_6H_2\begin{cases}[1]CH_3\\ [2]NO_2\\ [?]NO_2\\ [4]NH.CO.C_6H_5\end{cases}$, aus Benzoyl-orthonitroparatoluidin und Salpetersäure (s. oben) krystallisirt in farblosen, flachen, rhombischen Säulen, die bei 203° schmelzen.

Benzoyl-dimetanitroparatoluidin [2]): $C_6H_5.CO.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3 = C_6H_2\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]NO_2\\ [5]NO_2\\ [4]NH.CO.C_6H_5\end{cases}$, wird neben der Mononitroverbindung (s. oben) beim Behandeln von Benzoyl-paratoluidin mit Salpetersäure erhalten. Es bildet farblose, bei 186° schmelzende Nadeln, die leicht löslich in Alkohol und Eisessig sind und mit Salzsäure oder alkoholischem Kali bei 150° Benzoësäure und das bei 168° schmelzende Dinitroparatoluidin liefern. Mit Schwefelammonium geht es in

Benzoyl-amidonitroparatoluidin: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_2(NO_2)(NH_2).CH_3 = C_6H_2\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]NO_2\\ [5]NH_2\\ [4]NH.CO.C_6H_5\end{cases}$, über. Dieses bildet rothe, bei 137—139° schmelzende Nadeln.

Benzoyl-orthoparatoluylendiamin (Orthoamido-parabenzoylamidotoluol): $C_6H_5.CO.NH.C_6H_3(NH_2).CH_3 = C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]NH_2\\ [4]NH.CO.C_6H_5\end{cases}$, entsteht nach Chichester A. Bell [3]) bei der Reduction von Benzoyl-orthonitro-paraamidotoluol (s. oben) mit Zinn und Salzsäure. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht in Aether und krystallisirt in farblosen, bei 142° schmelzenden Prismen.

2054. α-Benzoyl-xylidin: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_3{<}^{CH_3}_{CH_3}$, wird nach Boyes [4]) aus

[1]) Berl. Ber. (1874) **7**, 643; Ann. Ch. (1874) **172**, 228.
[2]) Kelbe, Berl. Ber. (1875) **8**, 877. Vgl. Beilstein, ibid. (1880) **13**, 242.
[3]) Berl. Ber. (1874) **7**, 1504.
[4]) Ibid. (1877) **10**, 1710.

Xylidin (aus bei 138—140° siedendem Theerxylol) und Benzoylchlorid erzeugt und bildet farblose, bei 192° schmelzende Nadeln. Mit Salpetersäure liefert es ein in Nadeln anschiessendes, bei 184°,5 schmelzendes Benzoyl-nitro-α-xylidin.

β-Benzoyl-xylidin aus käuflichem, bei 198—210° siedendem Xylidin, krystallisirt in farblosen, bei 140° schmelzenden Nadeln und liefert ein bei 178° schmelzendes Nitroderivat (Boyes [1]).

Ein Benzoyl-mesidin: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_2.(CH_3)_3$, ist von E. v. Schack [2]) erhalten worden, es schmilzt bei 204° und liefert ein bei 168°,5 schmelzendes Benzoyl-nitromesidin, neben einem Trinitro-benzoylmesidin von unbekannter Constitution, welches bei etwa 300° schmilzt.

Benzoyl-nitrocumidin: $C_6H_5.CO.NH.C_6H(NO_2)(CH_3)_3$, aus Benzoylchlorid und Nitrocumidin (§. 1699), krystallisirt nach Cahours [3]) in weissen Nadeln.

Benzoylverbindungen fett-aromatischer und aromatischer Imidbasen. 2055.

Benzoyl-methylanilin: $C_6H_5.CO.N\begin{cases}CH_3\\C_6H_5\end{cases} = N\begin{cases}CO.C_6H_5\\CH_3\\C_6H_5\end{cases}$, aus Benzoylchlorid und Methylanilin, bildet kleine, farblose, monosymmetrische Krystalle (Schimper), die bei 59° schmelzen (P. Hepp [4]).

Benzoyl-diphenylamin: $C_6H_5.CO.N\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases} = N\begin{cases}CO.C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$, wurde schon früher (§. 1709) erwähnt. Es entsteht nach A. W. Hofmann [5]) bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Diphenylamin, nach Bernthsen [6]) beim Erhitzen von Isobenzenyl-diphenylamidin: $C_6H_5.C\begin{matrix}\leqslant NH\\ \lt N(C_6H_5)_2\end{matrix}$, (§. 2081) mit Wasser auf 180°. Das Benzoyl-diphenylamin ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether wenig, in heissem Alkohol leichter löslich und krystallisirt in weissen, bei 176—177° schmelzenden Nadeln, die dem rhombischen System angehören. Es zeigt mit Salpetersäure nicht die Diphenylaminreaction. Mit starker Salpetersäure liefert es, wie schon früher erwähnt wurde, ein Mono- und ein Dinitroderivat.

Ein Benzoyl-phenyltolylamin: $C_6H_5.CO.N\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_4.CH_3\end{cases} = N\begin{cases}CO.C_6H_5\\C_6H_4.CH_3\\C_6H_5\end{cases}$, ist von Hofmann [5]) dargestellt, aber nicht näher beschrieben worden. Das isomere

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1710.
[2]) Ibid. (1877) **10**, 1711.
[3]) Jahresb. **1847** u. 1848, 665.
[4]) Berl. Ber. (1877) **10**, 327.
[5]) Ann. Ch. (1864) **132**, 166.
[6]) Ibid. (1878) **192**, 13.

Benzoyl-benzylanilin[1]: $C_6H_5.CO.N\begin{cases}C_6H_5\\CH_2.C_6H_5\end{cases} = N\begin{cases}CO.C_6H_5\\CH_2.C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}$, schmilzt bei 104°.

Aethylen-dibenzanilid: $\begin{matrix}C_6H_5.CO.N\begin{matrix}\diagup C_6H_5\\ -CH_2\end{matrix}\\ | \\ C_6H_5.CO.N\begin{matrix}-CH_2\\ \diagdown C_6H_5\end{matrix}\end{matrix}$, wird durch Behandeln von Aethylendianilin[2]) mit Benzoylchlorid dargestellt, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol etwas löslich (Gretilat[3]).

Dibenzoyl-diphenylguanidin: $(C_6H_5.CO)_2.C_{13}H_{11}N_3$. und

Dibenzoyl-triphenylguanidin: $C\begin{matrix}\diagup N<\begin{matrix}CO.C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\\ =N.C_6H_5\\ \diagdown N<\begin{matrix}C_6H_5\\CO.C_6H_5\end{matrix}\end{matrix}$, entstehen bei der Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Diphenylguanidin resp. Triphenylguanidin. Das erste schmilzt bei 102°, das zweite bei 185° (Creath[4]).

Benzoylcarbophenylendiamin: $C_6H_5.CO(C_{13}H_{11}N_4)$, wird aus Benzoylchlorid und Carbodiaminphenylen erzeugt und bildet kleine, gelbe Nadeln (Hübner und Frerichs[5]).

2056. **Benzoylderivate der Amidophenole.**

Benzoyl-orthoamidophenol: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.OH = C_6H_4\begin{cases}[1]NH.CO.C_6H_5\\ [2]OH\end{cases}$.
Wird freies Orthoamidophenol und Benzoylchlorid erhitzt, so entsteht nach Ladenburg[6]) kein Benzoylderivat des Amidophenols, sondern das bei 103° schmelzende Benzenylamidophenol: $C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup N\\ \diagdown O\end{matrix}>C_6H_4$ (§. 2076). Das Benzoylorthoamidophenol wird jedoch nach Morse[7]) beim Erhitzen von salzsaurem Orthoamidophenol mit Benzoylchlorid auf 150° gebildet. Es krystallisirt aus Alkohol in schönen, oft röthlichen Tafeln von sehr angenehmem Geruch, welche bei 103° schmelzen und schon durch kochendes Wasser Zersetzung erleiden; mit rauchender Salpetersäure geht es in eine bei 173° schmelzende Dinitroverbindung über.

Benzoyl-paramidophenol: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.OH = C_6H_4\begin{cases}[1]NH.CO.C_6H_5\\ [4]OH\end{cases}$, aus Paramidophenol und Benzoylchlorid, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei 139° (Morse[7]). Nach Ladenburg[6]) entsteht auf dieselbe Weise ein bei 231° schmelzendes **Dibenzoyl-amidophenol**.

---

[1]) Fleischer, Ann. Ch. (1866) **138**, 229.
[2]) A. W. Hofmann, Jahresb. 1858, 353 u. 1859, 387.
[3]) Monit. scient. (1873) [3] **3**, 383. Jahresb. 1873, 698.
[4]) Berl. Ber. (1875) **8**, 383.
[5]) Ibid. (1876) **9**, 779.
[6]) Ibid. (1876) **9**, 1526.
[7]) Ibid. (1874) **7**, 1319.

Benzoyl-amidonitrophenol: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_3(NO_2)OH$, entsteht nach Stuckenberg [1]) aus Benzoylchlorid und dem aus α-Dinitrophenol (§. 1796) dargestellten α-Amidonitrophenol (Schmelzp. 142—143°). Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig und schmilzt über 200° unter Zersetzung. Mit rauchender Salpetersäure geht es in ein

Benzoylamidodinitrophenol: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_2(NO_2)_2.OH$, über, welches sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, besser in Eisessig löst, bei 218—219° schmilzt und mit Salzsäure in Benzoësäure und ein bei 169—170° schmelzendes Dinitroamidophenol zerlegt wird. Letzteres ist wahrscheinlich mit Pikraminsäure (§. 1812) identisch.

Benzoylverbindungen der Diamidophenole.

Derartige Verbindungen sind von Stuckenberg [2]) aus Benzoylchlorid und den Salzsäureverbindungen zweier Modificationen des Diamidophenols aus

α-Diamidophenol und β-Diamidophenol

$$C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\ [2]NH_2\\ [4]NH_2\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\ [2]NH_2\\ [6]NH_2\end{cases}$$

erhalten worden. Aus der α-Verbindung entsteht hiebei ein Di- und ein Tribenzoylderivat, aus der β-Modification ein Di-, ein Tri- und ein Tetrabenzoyldiamidophenol. Durch ihr verschiedenes Verhalten zu Lösungsmitteln werden die gleichzeitig entstehenden Körper getrennt.

Dibenzoyl-α-diamidophenol: $\left.\begin{matrix}C_6H_5.CO.NH\\ C_6H_5.CO.NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.OH$, ist unlöslich in Wasser, schwer in Aether und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Anilin. Es krystallisirt am besten aus Benzol in schwachröthlichen, bei 187—188° schmelzenden Krystallen. Beim Eintragen in kalte rauchende Salpetersäure entsteht Dibenzoyl-nitro-α-diamidophenol: $(C_6H_5.CO.NH)_2.C_6H_2OH.NO_2$, in Alkohol schwer, in Eisessig leichter lösliche Nadeln.

Tribenzoyl-α-diamidophenol: $\left.\begin{matrix}C_6H_5.CO.NH\\ (C_6H_5.CO)_2N\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.OH$, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, sehr schwer löslich in Eisessig und krystallisirt daraus in mikroskopischen, bei 231—233° schmelzenden Krystallen.

Dibenzoyl-β-diamidophenol ist leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol löslich. Schmelzp. 209—213°.

Tribenzoyl-β-diamidophenol bildet dichroitische, in Chloroform unlösliche, bei 183—184° schmelzende Nadeln.

Tetrabenzoyl-β-diamidophenol, in Wasser nicht, in Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform lösliche, bei 182° schmelzende Täfelchen.

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 382.
[2]) Ibid. (1877) **10**, 385.

Benzoyl-amidoanisol: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.O.CH_3$, entsteht nach Lossen [1]) aus Benzoylchlorid und dem bei 55—56° schmelzenden Amidoanisol (vgl. §. 1825) und bei der Destillation von anisbenzhydroxamsaurem Kalium und krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, die bei 155—156° schmelzen.

Benzoyl-nitranisidin: $C_6H_5.CO.NH.C_6H_3(NO_2)O.CH_3$, wurde von Cahours [2]) durch Erwärmen von Nitranisidin (§. 1826) mit Benzoylchlorid erhalten und durch Behandeln des Rohproductes mit Wasser, Salzsäure und Alkali gereingt. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol und krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen blondgefärbten Nadeln.

Benzoyl-nitrophenitidin: $C_6H_5.CO.NH.(NO_2).O.C_2H_5$, aus Nitrophenitidin (§. 1827) und Benzoylchlorid, bildet kleine Nadeln (Cahours [2]).

2057. Benzoylderivate der Ammoniakbasen aromatischer Alkohole, also beispielsweise der Benzylamine, sind bis jetzt nicht dargestellt. Von einem aromatischen Aldehyd, dem Benzaldehyd, leitet sich der folgende Körper ab.

Benzylen-dibenzamid: $\left.\begin{matrix}C_6H_5.CO.NH.\\C_6H_5.CO.NH.\end{matrix}\right\}CH.C_6H_5$. Es entspricht dem Aethylidendibenzamid (§. 2048) und entsteht nach Roth [3]) beim Erhitzen von Benzamid mit Bittermandelöl. Es bildet lange, seideglänzende Nadeln, die bei 197° schmelzen und in Wasser und Aether sehr wenig, in siedendem Alkohol leicht löslich sind.

2058. Benzoylderivate der Amidosäuren.

Durch Vertretung von Wasserstoff im Ammoniakrest einiger Amidosäuren durch Benzoyl leiten sich Verbindungen her, von denen die eine, die Hippursäure, das Benzoylderivat der Amidoessigsäure oder des Glycocolls (§. 1099): $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.OH$, schon seit lange bekannt ist. Das einfachste Glied dieser Art, die benzoylirte Amidoameisensäure ($NH_2.COOH$) oder Benzoyl-carbaminsäure: $C_6H_5.CO.NH.CO.OH$, ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden, wohl aber ein Aethylderivat derselben, die Benzoyläthylcarbaminsäure und die mit letzterer in naher Beziehung stehende Benzoyläthyloxysulfocarbaminsäure.

Zu diesen Verbindungen ist, nach Jaffé, ferner die Ornithursäure zu rechnen, die als Dibenzoylamido-valeriansäure aufgefasst werden kann:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5.CO.NH\\C_6H_5.CO.NH\end{matrix}\right\}C_4H_7.COOH,$$

und die in den Excrementen der Vögel nach Fütterung von Benzoësäure ausgeschieden wird. Auch gehört das aus Leucin (Amidocapronsäure) und Benzoylchlorid dargestellte Benzoylamido-capronsäureanhydrid: $(C_6H_5.CO.NH.C_5H_{11}.CO)_2O$, hierher, bei dessen Bildung, neben Ersatz des Wasserstoffatoms im Ammoniakrest

[1]) Ann. Ch. (1875) **175**, 299.
[2]) Ibid. (1850) **74**, 305.
[3]) Ibid. (1870) **154**, 76.

durch Benzoyl, gleichzeitig Abspaltung von 1 Mol. H_2O aus 2 Molecülen der Verbindung eingetreten ist.

Benzoyl-äthylcarbaminsäure: $C_6H_5.CO.N\begin{cases}C_2H_5\\CO.OH\end{cases}$, entsteht beim 2059. Entschwefeln der Benzoyl-äthyloxysulfocarbaminsäure in alkoholischer Lösung mit Bleioxyd. Sie bildet weisse, kurze, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 110° schmelzende Nadeln. Beim Erwärmen mit Kalilauge zerfällt sie in Benzoësäure, Kohlensäure, Ammoniak und Alkohol.

Das Kalisalz: $C_6H_5.CO.N\begin{cases}C_2H_5\\COOK\end{cases}$, durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Kali erhalten, ist ein weisses, in Wasser leicht lösliches Pulver, welches mit Aethylbromid Bromkalium, Benzoësäureäther, Aether, wahrscheinlich Aethylamin und Kohlensäure liefert (Lössner[1]).

Benzoyl-äthyloxysulfocarbaminsäure: $C_6H_5.CO.N\begin{cases}C_2H_5\\CO.SH\end{cases}$, entsteht nach Lössner[1]) neben Benzoësäureäther bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine alkoholische Lösung von Rhodankalium. [Schiff erhielt aus Rhodankalium und Benzoylchlorid direct Benzoësäure, Schwefelkohlenstoff und Benzonitril, Miquel aus Rhodanblei: Rhodanbenzoyl: $C_6H_5.CO.SCN$.]

Die Säure ist sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in harten, schwefelgelben, bei 73—74° schmelzenden Prismen. Die Lösung der Säure reagirt neutral; mit Silber-, Blei-, Kupfer-, Wismuth- oder Quecksilberoxydulsalzen liefert sie Niederschläge, die sich beim längeren Stehen oder Erwärmen unter Bildung von Schwefelmetall schwärzen. Salzsäure und Salpetersäure verwandeln sie in Benzoësäure.

Das Kalisalz krystallisirt aus Alkohol in Nadeln; der hieraus mit Bromäthyl dargestellte Aethyläther ist ein gelbliches, nach Mercaptan riechendes Oel.

Benzoylglycocoll, Benzamido-essigsäure, Hippursäure[2]): 2060. $C_9H_9NO_3 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.COOH$. Sie kann als Glycocoll (Amidoessigsäure) aufgefasst werden, in welchem ein Wasserstoffatom des Ammoniakrestes durch das Radical der Benzoësäure vertreten ist, folglich auch als Essigsäure, in welcher ein Rest des Benzamids ein Wasserstoffatom ersetzt. Von den zahlreichen Formeln, durch welche die Constitution der Hippursäure ausgedrückt werden kann, mögen noch die folgenden angeführt werden:

$$CH_2(NH.C_7H_5O).CO_2H \qquad \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix}CH_2.N\begin{cases}CO.C_6H_5\\H\end{cases}\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

Die Hippursäure wurde schon gegen Ende des vorigen Jahrhunderts von Rouelle im Kuh- und Kameelharn aufgefunden und dann wieder (1799)

---

[1]) J. pr. Ch. (1874) N. F. 10, 235.

[2]) Vergl. besonders Liebig, Ann. Ch. (1834) 12, 20. Dumas u. Peligot, ibid. (1835) 14, 69. Mitscherlich, Pogg. Ann. (1834) 33, 335. Pelouze, Ann. Ch. (1838) 26, 60. Fehling, ibid. (1838) 28, 48. Socoloff u. Strecker, ibid. (1851) 80, 17.

von Fourcroy und Vauquelin im Pferdeharn beobachtet, aber für Benzoësäure gehalten. Liebig untersuchte sie zuerst genauer.

Vorkommen[1]). Die Hippursäure ist ein normaler Bestandtheil des Harns der grasfressenden Thiere, also besonders der Kühe, Pferde, Kameele, Elephanten etc.; jedoch nur, wenn Gramineen als Futter gedient, und wenn die Thiere nicht allzu viel gearbeitet haben. Bei starker Arbeit enthält der Harn statt der Hippursäure Benzoësäure, bei ausschliesslichem Rübenfutter ist im Kuhharn keine der beiden Säuren vorhanden. Auch der Menschenharn enthält bei vegetabilischer Kost Hippursäure, bei manchen Krankheiten (z. B. Harnruhr) in reichlicher Menge. Im Ochsenharn können bei günstigem Futter 2,1—2,7 pct. Hippursäure enthalten sein; der Kuhharn enthält im Mittel 1,3 pct.; der Pferdeharn 0,38 pct.; der Menschenharn 0,03—0,04 pct. Schlossberger hat die Hippursäure auch in Hautschuppen bei Ichthyose aufgefunden.

Darstellung[2]). Als Rohmaterial zur Darstellung der Hippursäure dient am zweckmässigsten der Harn von Kühen, welche bei Stallfütterung vorzugsweise mit Heu gefüttert worden sind. Solcher Harn setzt, selbst ohne vorhergegangene Concentration, nach Zusatz von 2—3 pct. Salzsäure beim Stehen einen krystallinischen Niederschlag von Hippursäure ab. Gregory, sowie Socoloff und Strecker empfehlen den Harn mit Kalkmilch kurze Zeit zu kochen, dann zu coliren, mit Salzsäure genau zu neutralisiren, auf $^1/_6$—$^1/_8$ einzukochen und dann mit Salzsäure zu versetzen. Nach Städeler bietet das Kochen mit Kalkmilch keinen wesentlichen Vortheil.

Putz empfiehlt, den Harn durch Zusatz von Kalkmilch von Schleim zu reinigen, zu neutralisiren und mit Eisenchlorid zu versetzen. Das so erhaltene hippursaure Eisen wird abfiltrirt, ausgewaschen und mit Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt.

Zur Reinigung der rohen, meist gefärbten Hippursäure sind folgende Vorschriften angegeben worden. Liebig kocht mit Kalkmilch, setzt zu der siedenden Flüssigkeit Chlorkalk, bis der Harngeruch verschwunden ist; kocht dann mit Thierkohle und fällt die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure. Gössmann löst die rohe Säure in Natronlauge und setzt übermangansaures Kali zu, bis durch Salzsäure weisse Hippursäure gefällt wird. Löwe empfiehlt, die Hippursäure mit Wasser und feinzertheiltem Zink zu kochen, die Lösung mit Thierkohle zu behandeln und mit Salzsäure zu fällen, oder, bei grösseren Mengen, die Säure in kohlensaurem Natron zu lösen, einen schwachen Ueberschuss von Zinkvitriol zuzufügen, mit Thierkohle zu kochen und dann mit Salzsäure zu fällen. — Etwa

[1]) Vergl. bes. Liebig, Ann. Ch. (1844) **50**, 170. Schwarz, ibid. (1845) **54**, 29. Schlossberger, ibid. (1854) **90**, 378. Pettenkofer, ibid. (1844) **52**, 86. Hutstein, Jahresb. 1851, 453. Henneberg, Stohmann u. Rautenberg, Jahresb. 1862, 541. Ann. Ch. (1862) **124**, 181. Erdmann u. Marchand, J. pr. Ch. (1842) **26**, 492.

[2]) Vergl. bes. Schwarz, Ann. Ch. (1845) **54**, 29. Bensch, ibid. (1846) **58**, 267. Gregory, ibid. (1847) **63**, 125. Städeler, ibid. (1851) **77**, 18. Socoloff und Strecker, ibid. (1851) **80**, 17. Gössmann, ibid. (1856) **99**, 373. Löwe, J. pr. Ch. (1855) **65**, 372. Putz, Inauguraldissertation. München 1877. Jahresb. 1877, 795.

beigemischte Benzoësäure kann der mit Wasser zu einem Brei angerührten Hippursäure durch Aether entzogen werden.

Künstliche Bildungsweisen[1]. Dessaignes erhielt 1853 Hippursäure, indem er Benzoylchlorid mit der Verbindung von Glycocoll und Zinkoxyd ($C_2H_5NO_2 + \frac{1}{2}ZnO$) längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess oder auf 120° erhitzte; er zeigte 1857, dass auch bei directem Erhitzen von Glycocoll mit Benzoësäure auf 160° Hippursäure gebildet wird. Jazukowitsch gewann geringe Mengen von Hippursäure, als er Benzamid mit Monochloressigsäure auf 150—160° erhitzte.

Diese Bildungsweisen erklären sich leicht aus der Constitution der Hippursäure. Dass Jazukowitsch nur wenig Hippursäure erhielt und Dessaignes beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Glycocoll keine gewinnen konnte, erklärt sich durch die Zersetzbarkeit der Hippursäure durch die bei der Reaction entstehende Salzsäure. Bei Anwendung der Zinkoxydverbindung des Glycocolls wird die Salzsäure sofort gebunden und desshalb die Ausbeute an Hippursäure vermehrt.

Bildung der Hippursäure im Organismus[2]. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass die im Harn vorkommende Hippursäure im Organismus durch eine Synthese erzeugt wird, welche mit der von Dessaignes in zweiter Linie ausgeführten identisch ist. Die Benzoësäure oder Substanzen, welche Benzoësäure erzeugen können, werden von den Pflanzen geliefert; im Organismus findet dann unter Wasseraustritt Vereinigung mit Glycocoll statt. Nach dem Genuss von Benzoësäure, Benzaldehyd, Zimmtsäure, Phenylpropionsäure, Chinasäure und selbst Toluol enthält auch der Harn des Menschen viel Hippursäure, und die Hippursäuremenge im Harn der Pflanzenfresser kann durch Zusatz von Benzoësäure zur Nahrung beträchtlich erhöht werden. Nach Versuchen von Kühne und Hallwachs geht Benzoësäure, die man Hunden in das Blut einspritzt, fast vollständig in den Harn über; wird aber gleichzeitig Galle, glycocholsaures Natron oder Glycocoll injicirt, so tritt im Harn Hippursäure auf. Nach Untersuchungen von Weiske scheint die Vereinigung von Benzoësäure mit Glycocoll, auch wenn beide Substanzen dem Thierkörper zugeführt werden, bei Pflanzenfressern nicht unter allen Umständen zu erfolgen. Er fand, dass Fütterung mit Leguminosenstroh, Erbsen, Lein, Hafer und Weizenkörnern die Hippursäurebildung geradezu verhindert. Im Widerspruch mit diesen Angaben fand v. Schröder[3], dass Benzoësäure im Organismus eines Hammels, der mit Ackerbohnen und

[1] Dessaignes, Jahresb. 1853, 462; Ann. Ch. (1853) **87**, 325 und Jahresb. 1857, 367. Jazukowitsch, Jahresb. 1867, 430; Zeitschr. f. Ch. (1867) N. F. **3**, 466.

[2] Vergl. bes. Keller, Ann. Ch. (1842) **43**, 108. Schwarz, ibid. (1845) **54**, 32. Marchand, J. f. pr. Ch. (1845) **35**, 309. Gräbe u. Schultze, Ann. Ch. (1867) **142**, 345. Lautemann, ibid. (1863) **125**, 9. Kühne und Hallwachs, Jahresb. 1859. 638. Weiske, Zeitschr. f. Biologie **12**, 241. v. Schröder, Zeitschr. f. physiol. Chem. (1879) **3**, 323. Weyl u. Anrep, Berl. Ber. (1880) **13**, 1092.

[3] Berl. Ber. (1879) **12**, 2249.

Kartoffeln gefüttert wurde, fast vollständig in Hippursäure überging. Im Harn erschienen 90—96 pct. Bei reiner Kartoffelnahrung wurde verhältnissmässig weniger Hippursäure gebildet.

Auch die substituirten Benzoësäuren erfahren im Organismus eine analoge Umwandlung wie die Benzoësäure selbst und liefern substituirte Hippursäuren. So gehen die Nitrobenzoësäuren nach Bertagnini[1]) und Jaffé[2]) in Nitrohippursäuren; die Chlorbenzoësäure in Chlorhippursäure über (Schultzen und Gräbe). Was die Quelle[3]) der Hippursäure im Harn anbetrifft, so besteht nach den neueren Untersuchungen kein Zweifel darüber, dass dieselbe aus der in den Pflanzen vorkommenden Benzoësäure, oder aus der ihr nahe stehenden, weit verbreiteten Chinasäure stammt. Daher tritt namentlich nach Fütterung mit Wiesenkräutern, welche reich an Chinasäure sind, eine reichliche Menge von Hippursäure im Harn auf. Bei Carnivoren findet nach Zufuhr von Chinasäure keine Hippursäurebildung statt (Stadelmann[4]). In Betreff des Ortes[5]), an welchem die Hippursäurebildung im Organismus vorgeht, vermutheten Meissner und Shepard die Nieren. Diese Vermuthung wurde von Schmiedeberg und Bunge, bei Durchleitungsversuchen durch die Nieren, experimentell bestätigt. Pflüger und Kochs[6]) zeigten weiter, dass auch die zerkleinerte Niere die Synthese der Hippursäure hervorzubringen vermag. Nach Jaarsvead und Stockvis[7]) findet die Hippursäurebildung nicht nur in der Niere, sondern auch in der Leber und im Darm statt, und bei gewissen Nierenaffectionen wird die genossene Benzoësäure nicht oder nur zum Theil in Hippursäure übergeführt.

Eigenschaften. Die Hippursäure bildet farblose, aber häufig undurchsichtige Prismen des rhombischen Systems. Sie löst sich leicht in heissem, sehr wenig (ca. in 600 Theilen) in kaltem Wasser; in verdünnten Säuren ist sie noch weniger löslich. Von Alkohol wird sie leicht, von Aether nur wenig gelöst. 1 Theil Hippursäure löst sich bei 9° in 50, bei der Siedetemperatur in 3 Theilen Amylalkohol. Sie schmilzt bei 188°,5.

Die Hippursäure ist eine ziemlich starke Säure; sie zersetzt kohlensaure Salze und löst Zink unter Wasserstoffentwicklung auf.

Sog. amorphe Modification der Hippursäure. Liebig[8]) hatte schon die Beobachtung gemacht, dass eine alkoholische Lösung von Hippursäure nach

---

[1]) Ann. Ch. (1851) **78**, 100.

[2]) Berl. Ber. (1874) **7**, 1673.

[3]) Vergl. bes. Weiske, Wildt und Pfeiffer, ibid. (1873) **6**, **1410**. Hallwachs, Ann. Ch. (1858) **105**, 207. Lautemann, ibid. (1863) **125**, 9. Löw, J. pr. Ch. (1879) N. F. **19**, 309.

[4]) Berl. Ber. (1879) **12**, 2165.

[5]) Meissner und Shepard, Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure im thierischen Organismus. Hannover 1866. Schmiedeberg und Bunge, Arch. f. exper. Pathologie u. Pharmakologie. **6**, 233.

[6]) Pflügers Archiv f. d. g. Physiologie (1879) **20**, 64.

[7]) Berl. Ber. (1879) **12**, 2164. Vergl. auch Salomon, ibid. (1879) **12**, 2251.

[8]) Ann. Ch. (1848) **65**, 351. Schwarz, ibid. (1850) **75**, 191.

längerem Stehen statt der prismatischen oder nadelförmigen Krystalle nur eine blumenkohlartige Masse liefert. Schwarz beobachtete gelegentlich der Darstellung des Hippursäureäthyläthers dieselbe Krystallbildung und erklärte, gestützt auf Analysen, die Substanz für amorphe Hippursäure. Es ist kaum zweifelhaft, dass es gewöhnliche Hippursäure war, verunreinigt mit etwas Hippursäure-äthyläther.

Zersetzungen. Die Hippursäure spaltet sich unter dem Einfluss sehr vieler Agentien unter Wasseraufnahme in Benzoësäure und Glycocoll:

$$C_9H_9NO_3 + H_2O = C_7H_6O_2 + C_2H_5NO_2.$$

Von starker Salzsäure wird die Hippursäure in der Wärme gelöst und scheidet sich beim Erkalten unverändert wieder aus; kocht man die Lösung, so tritt Spaltung in Benzoësäure und Glycocoll ein. Salpetersäure, verdünnte Schwefelsäure und selbst Oxalsäure, ebenso wässrige Kalilösung oder Natronlösung und selbst eine wässrige Lösung von Chlorzink bringen beim Kochen dieselbe Spaltung hervor. Dieselbe Zersetzung kann auch durch Fermente hervorgebracht werden und sie tritt durch eine Art von Gährung beim längeren Stehen und namentlich beim Faulen des Harns ein [1]).

Bei anderen Zersetzungen der Hippursäure tritt zunächst Spaltung in Benzamid und Glycolsäure ein:

$$C_9H_9NO_3 + H_2O = C_7H_7ON + C_2H_4O_3,$$

aber beide Producte erfahren häufig weitere Umwandlungen. Kocht man Hippursäure mit Bleisuperoxyd und Wasser, so entsteht viel Benzamid (Fehling, Schwarz), gleichzeitig wird das später zu besprechende Hipparaffin gebildet. Wird Hippursäure für sich erhitzt, so zersetzt sie sich bei etwa 240°; neben etwas Cyanwasserstoff und Benzoësäure wird wesentlich Benzonitril gebildet (Limpricht und v. Uslar, Ramdohr [2]). Schmelzendes Chlorzink bewirkt dieselbe Zersetzung (Gössmann). Auch bei Destillation von Hippursäure mit Kalk wird, unter Verkohlung, neben Ammoniak Benzonitril gebildet (Kraut). Wird Hippursäure mit Barythydrat destillirt, so entstehen: Benzol, Ammoniak und, wie es scheint, Methylamin (Kraut [3]).

Bei einer dritten Art von Zersetzung wird der Stickstoff entzogen und durch Sauerstoff ersetzt; aus der Hippursäure entsteht dann die §. 2031 beschriebene Benzoglycolsäure. Diese Zersetzung tritt namentlich bei Einwirkung von salpetriger Säure ein (Socoloff und Strecker):

$$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} N \atop \left.\begin{matrix} C_2H_2O \\ H \end{matrix}\right\} O \quad + \; NO_2H \; = \; \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_2H_2O \end{matrix}\right\} O \atop \left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\} O \quad + \; N_2 \; + \; H_2O;$$

[1]) Vergl. Liebig, Dessaignes, Schwarz, loc. cit. Gössmann (Chlorzink), Ann. Ch. (1856) **100**, 69. Buchner (Fermente), ibid. (1851) **78**, 210.

[2]) Limpricht und v. Uslar, Jahresb. 1853, 463; Ann. Ch. (1853) **88**, 133. Ramdohr, Jahresb. 1853, 463.

[3]) Jahresb. 1863, 348.

sie kann auch durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Hippursäure in überschüssigem Kali hervorgebracht werden (Gössmann [1]).

Ozon zersetzt nach Gorup-Besanez [2]) die Hippursäure so, dass Kohlensäure und Ameisensäure entstehen; kocht man eine Lösung von Hippursäure in starker Kalilauge mit übermangansaurem Kali, so wird nahezu aller Stickstoff in Form von Ammoniak erhalten (Wanklyn und Chapmann [3]).

Natriumamalgam erzeugt, wenn es auf eine alkalische Lösung von Hippursäure einwirkt, zwei eigenthümliche, durch Wasserstoffaufnahme entstehende Säuren; hält man während der Einwirkung des Natriumamalgams die Hippursäurelösung durch Salzsäure sauer, so wird die Hauptmenge der Hippursäure gespalten und es treten durch Reduction dieser Spaltungsproducte Benzaldehyd, Benzylalkohol und wie es scheint Hydrobenzoësäure (Benzoleïnsäure) etc. auf (Erlenmeyer, Herrmann [4]).

Behandelt man Hippursäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, so entsteht ein Chlorsubstitutionsproduct. Brom und selbst Jod erzeugen nach J. Maier, wenn sie auf eine alkoholische Lösung von Hippursäure einwirken, Substitutionsproducte. Durch ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure wird Nitrohippursäure, durch Schwefelsäureanhydrid Sulfohippursäure gebildet. Diese Substitutionsproducte sind bei den einzelnen Substitutionsproducten der Benzoësäure beschrieben. Phosphorsuperchlorid erzeugt zwei eigenthümliche chlorhaltige Producte, die unten besprochen sind.

Salze der Hippursäure [5]). Die Hippursäure ist eine einbasische Säure. Ihre Salze sind fast alle krystallisirbar und zum grössten Theil in Wasser löslich. Das Kalisalz (Blätter), das Kalksalz (rhombische Säulen) und das Bleisalz (Nadeln oder Blätter) krystallisiren aus Wasser mit Krystallwasser. Das Kalksalz wird durch Thierkohle zurückgehalten (L. Liebermann). Auch das Quecksilbersalz und Silbersalz sind in Wasser löslich. Letzteres krystallisirt in Nadeln und liefert mit Benzoylchlorid: Benzoësäure-Hippursäureanhydrid: $\left.\begin{array}{r} C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO \\ C_6H_5.CO \end{array}\right\} O$ (Kraut und Hartmann). Das Eisensalz ist ein rostbrauner, in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher Niederschlag. Das Kupfersalz ist schwer in Wasser, leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisirt in grünen, schiefrhombischen Säulen.

Aether der Hippursäure [6]). Sie werden durch Einleiten von Salzsäure in eine erwärmte Lösung von Hippursäure in dem betreffenden Alkohol

---

[1]) Socoloff u. Strecker, Ann. Ch. (1851) **80**, 17. Gössmann, ibid. (1854) **90**, 181.

[2]) Gorup-Besanez, Ann. Ch. (1863) **125**, 217.

[3]) Wanklyn u. Chapmann, Jahresb. 1868, 296.

[4]) Erlenmeyer, Jahresb. 1861, 407; Herrmann, Jahresb. 1865, **354**; Ann. Ch. (1865) **133**, 335.

[5]) Vergl. bes. Schwarz, Ann. Ch. (1845) **54**, 29; (1850) **75**, **194**. Kraut u. Hartmann, ibid. (1865) **133**, 107. Putz, Inauguraldissertation. München 1877.

[6]) Stenhouse, Ann. Ch. (1839) **31**, 148. Liebig, ibid. (1848) **65**, 351. Jacquemin u. Schlagdenhauffen, Jahresb. 1857, 368.

und Fällen mit Wasser erhalten. Der Hippursäure-Methyläther bildet bei 80°,5 schmelzende, der Hippursäure-Aethyläther bei 60°,5 schmelzende weisse Nadeln. Beide Aether lösen sich leicht in Alkohol und können auch aus heissem Wasser krystallisirt werden. Sie sind nicht destillirbar, zersetzen sich vielmehr beim Erhitzen unter Bildung von Ammoniak und Benzonitril. Der Amyläther ist von Campani[1]) durch Einwirkung von Amyljodid auf hippursaures Silber erhalten worden; er bildet kleine, schwach gelb gefärbte prismatische Nadeln, die bei 27—28° schmelzen.

Hippuramid[2]): $C_9H_{10}N_2O_2$, ist durch längeres Stehen von Hippursäuremethyläther mit alkoholischem Ammoniak dargestellt worden. Es schmilzt bei 183°.

Hipparin und Hipparaffin[3]). Wenn Hippursäure mit Wasser und Bleisuperoxyd gekocht wird, so entsteht, wie oben schon erwähnt, viel Benzamid. Ist bei der Reaction verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure zugegen, so wird neben dem Benzamid, oder unter Umständen statt des Benzamids, Hipparaffin gebildet (Schwarz); gleichzeitig entsteht, bei Anwendung von Schwefelsäure, auch Hipparin (J. Maier).

Dem Hipparin legt Maier die Formel: $C_8H_9NO_2$, bei; es bildet grosse, seidenglänzende fächerförmig vereinigte Nadeln, die bei 45°,7 schmelzen und bei 20° wieder erstarren. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und siedendem Wasser.

Das Hipparin enthält CO weniger als die Hippursäure. Es ist isomer mit dem bei Einwirkung von Anilin auf Bromessigsäure entstehenden, bei 110° schmelzenden, in Wasser leicht, aber in Aether kaum löslichen Phenylglycocoll[4]). Seine Constitution wird vielleicht durch folgende Formel ausgedrückt:

$C_6H_5.CO.NH.CH_2.OH$	$C_6H_5.NH.CH_2.CO.OH$
Hipparin	Phenylglycocoll.

Für das Hipparaffin gab Schwarz früher die Formel: C_8H_7NO; durch eine neuere Untersuchung hat er die Formel: $C_{16}H_{16}N_2O_2$, festgestellt. Es bildet weisse, seidenglänzende verfilzte Nadeln, die bei 210° schmelzen und leicht, in geringer Menge sogar schon unter 100°, sublimiren. Es ist selbst in siedendem Wasser nur sehr wenig, in Alkohol und in Aether namentlich in der Wärme leicht löslich. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170—180°, leichter beim Erhitzen mit Salzsäure oder Natronlauge zerfällt es in Benzamid und Aldehyd, resp. deren Umwandlungsproducte; es kann umgekehrt aus Benzamid und Aldehyd durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid erhalten werden.

---

[1]) Berl. Ber. (1878) **11**, 1247.

[2]) Jacquemin u. Schlagdenhauffen, loc. cit.

[3]) Schwarz, Ann. Ch. (1850) **75**, 201; und Jahresb. 1878, 775. J. Maier, Ann. Ch. (1863) **127**, 161.

[4]) Michaelson u. Lippmann, Jahresb. 1865, 352.

Nach Zusammensetzung und Eigenschaften scheint das Hipparaffin identisch zu sein mit dem §. 2048 beschriebenen Aethylidendibenzamid, dessen Schmelzpunkt bei 204° beobachtet wurde.

Bildung und Darstellung von Hipparin und Hipparaffin. Wenn man Hippursäure mit Wasser und Bleisuperoxyd kocht, wird, wie oben erwähnt, viel Benzamid gebildet; setzt man verdünnte Schwefelsäure zu, um das entstehende hippursaure Blei wieder zu zersetzen, so bleiben, wenn das mit Alkohol ausgezogene Benzamid aus Wasser umkrystallisirt wird, feine seidenglänzende Nadeln von Hipparaffin ungelöst. Wendet man gleich von Anfang eine grössere Menge Schwefelsäure an und erwärmt man nur gelinde aber längere Zeit, so entsteht wenig oder kein Benzamid, aber viel Hipparaffin (Schwarz); gleichzeitig wird auch Hipparin gebildet (J. Maier). Man wäscht das Product mit kaltem Wasser, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung, entfernt Benzoësäure und etwa unzersetzte Hippursäure durch kohlensaures Natron und kocht dann mit Wasser; das Hipparin geht in Lösung, während das Hipparaffin ungelöst bleibt.

Zur Darstellung des Hipparaffins empfiehlt Schwarz später folgendes Verfahren. 1 Theil trockene, fein geriebene Hippursäure wird mit 2 Theilen Bleisuperoxyd innig gemischt und mit 4 Volumen Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,35, die soeben mit 4 Volumen Wasser verdünnt und daher noch warm ist, übergossen. Die Masse verdickt sich unter Entweichen von Kohlensäure und Ameisensäure und wird bei fortgesetztem Rühren vollkommen weiss. Man verdünnt und wäscht mit Wasser und entfernt so Bleinitrat, etwas Benzamid, Hippursäure und Benzoësäure, dann mit kohlensaurem Natrium die noch beigemischte Hippursäure. Das zurückbleibende Hipparaffin wird dann in heissem Alkohol gelöst und daraus unter Zusatz von heissem Wasser bis zur Trübung krystallisirt.

Producte aus Hippursäure und Phosphorsuperchlorid. Destillirt man Hippursäure (1 Mol.) mit Phosphorsuperchlorid (2 Mol.), so geht zuerst Phosphoroxychlorid über, dann Benzoylchlorid; das später bei 220° bis 250° Ueberdestillirende erstarrt krystallinisch. Das Product wird ausgepresst, mit Aether übergossen und erwärmt; es löst sich dabei nur wenig, aber das gelbe Oel erstarrt beim Erkalten unter dem Aether zu grossen wohlausgebildeten Krystallen, die bei 40—50° schmelzen, dem Benzonitril ähnlich riechen, bei 220° unverändert destilliren und sich in Wasser nicht, in Aether schwer, in Alkohol aber leicht lösen. Der Körper hat die Zusammensetzung: C_9H_6ClNO. Er ist ungemein beständig; entwickelt zwar mit schmelzendem Kali unter Bildung von Benzoësäure Ammoniak, wird aber von wässrigem oder alkoholischem Kali beim Kochen nicht angegriffen. Er absorbirt ein Mol. Salzsäure und erzeugt so eine wenig beständige Verbindung.

Neben dieser Substanz entsteht noch ein an Chlor reicheres Product von der Zusammensetzung: $C_9H_5Cl_2NO$. Es findet sich in den zuletzt überdestillirenden Tropfen und erstarrt schon im Retortenhals. Es ist in Aether löslich und krystallisirt aus dieser Lösung.

Die Constitution dieser beiden Substanzen ist noch nicht völlig aufgeklärt. Die erste, als Hauptproduct entstehende Verbindung wird nach folgender Gleichung gebildet:

$$C_9H_9NO_3 + 2PCl_5 = C_9H_6ClNO + 2POCl_3 + 3HCl.$$

Man darf annehmen, dass das Phosphorchlorid zunächst auf das Hydroxyl und dann auf die CO-Gruppe des Glycocolls einwirkt, und man kann, nach den in neuerer Zeit namentlich von Wallach [1]) über die Einwirkung des Phosphorchlorids auf Amide gemachten Erfahrungen, der Substanz mit grosser Wahrscheinlichkeit die folgende Formel zuschreiben:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO \diagdown & \\ CH \!-\!\!-\! & N. \\ \| \quad \diagup & \\ CCl & \end{matrix}$$

Das an Chlor reichere Product ist wohl ein Substitutionsderivat dieser Verbindung. Bei seiner Bildung würde, wie in zahlreichen ähnlichen Fällen (vgl. z. B. die Einwirkung von PCl_5 auf Salicylsäure [Ortho-oxybenzoësäure]), das Phosphorsuperchlorid unter Dissociation substituirend wirken.

Benzoyl-Ornithin (Benzoyl-diamidovaleriansäure): $\left.\begin{matrix} C_6H_5.CO.NH \\ NH_2 \end{matrix}\right\} C_4H_7.$ COOH, wird nach Jaffé [2]) beim Kochen der unten beschriebenen Ornithursäure mit Salzsäure bis zur Lösung erhalten. Das Benzoylornithin bildet farblose, zarte Nadeln, die bei etwa 230° schmelzen, in Wasser leicht, in Aether und Alkohol kaum löslich sind. Es bildet mit Salzsäure und Schwefelsäure sehr leicht lösliche Salze; beim Kochen mit conc. Salzsäure wird es in Benzoësäure und Ornithin (Diamidovaleriansäure) gespalten. 2061.

Ornithursäure, Dibenzoylornithin, Dibenzoylamido-valeriansäure: $C_{19}H_{20}N_2O_4 = \left.\begin{matrix} C_6H_5.CO.NH \\ C_6H_5.CO.NH \end{matrix}\right\rangle C_4H_7.COOH$, entsteht aus Benzoësäure im Organismus der Vögel. Sie wurde von Shepard entdeckt, aber für eine Säure von der Zusammensetzung: $C_{14}H_9NO_2$, gehalten; von Jaffé [2]) wurde sie 1877 näher untersucht.

Darstellung. Die Excremente der mit Benzoësäure gefütterten Vögel werden mit Alkohol ausgekocht, das Filtrat verdunstet, wieder mit Alkohol aufgenommen, von Neuem abgedampft und mit grossen Mengen von Aether geschüttelt. Der hiebei bleibende Rückstand wird nach dem Entfernen des Aethers mit Schwefelsäure versetzt und abermals mit viel Aether geschüttelt. Aus den eingeengten ätherischen Lösungen setzt sich bei längerem Stehen die rohe Ornithursäure ab und wird durch Waschen mit Wasser, Lösen in Ammoniak, Kochen mit Kalkmilch und etwas übermangansaurem Kalium gereinigt. Bei Zusatz von Salzsäure zu dem Filtrat fällt sie anfangs als Harz aus, welches nach längerem Stehen sich in ein krystallinisches Pulver verwandelt.

Die Ornithursäure ist schwer in Wasser und Aether, besser in Essigäther, am besten in heissem Alkohol löslich, aus dem sie beim Erkalten in kleinen farblosen Nadeln auskrystallisirt. Ihre Lösung röthet Lakmus.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich und reagiren neutral, die Salze der schweren Metalle bilden unlösliche Niederschläge.

[1]) Schwanert, Ann. Ch. (1859) **112**, 59.
[2]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1925; (1878) **11**, 406.

Das **Kalksalz** ist, einmal abgeschieden, in Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Das **Barytsalz** ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether wenig löslich. Die Ornithursäure liefert beim Erhitzen mit Salzsäure zuerst Benzoyl-ornithin (siehe oben), dann Benzoësäure und Ornithin (Diamido-valeriansäure).

2062. Benzoylamido-capronsäureanhydrid: $\left.\begin{matrix}C_6H_5.CO.NH.C_5H_{11}.CO\\C_6H_5.CO.NH.C_5H_{11}.CO\end{matrix}\right\}O$, entsteht beim Erhitzen von Leucin (§. 1102) mit Benzoylchlorid auf 100°. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und schmilzt bei 85°. Beim Erhitzen von Leucin mit Benzoësäure auf 200° scheint die Benzoylamido-capronsäure zu entstehen (Destrem [1]).

2063. Benzoylderivate von Säure-amiden.

Dibenzoyl-harnstoff, Carbonyl-dibenzoyl-diamid[2]: $CO\left\{\begin{matrix}NH.CO.C_6H_5\\NH.CO.C_6H_5\end{matrix}\right.$. Der Benzoyl-harnstoff wurde von Zinin und später von Moldenhauer durch Erhitzen von Harnstoff mit Benzoylchlorid auf 150° dargestellt. Er bildet lange dünne Blätter, die meist zu breiten Gruppen verwachsen sind. In siedendem Alkohol ist er leicht (in 24 Th.), in kaltem weniger löslich, noch weniger in Wasser und in Aether. Er schmilzt bei etwa 210° und bildet beim Erkalten eine krystallinische Masse, die sich in Wasser leichter löst und anders krystallisirt. Bei etwas stärkerem Erhitzen zerfällt er in Benzamid und Cyanursäure; beim Kochen mit Kali giebt er Ammoniak, Kohlensäure und Benzoësäure.

Auch durch Erhitzen von Harnstoff mit Benzoësäure-anhydrid auf 140° bis 150° ist von Geuther, Scheitz und Marsh [3]) Benzoyl-harnstoff erhalten worden.

E. Schmidt [4]) hat durch Erhitzen von Benzamid mit flüssigem Carbonyl-chlorid (Phosgen) ebenfalls einen Dibenzoyl-harnstoff dargestellt, der von dem Zinin'schen verschieden zu sein scheint. Er bildet feine, seideglänzende verfilzte Nadeln, die in Wasser nur sehr wenig löslich sind, sich dagegen in Alkohol namentlich beim Erhitzen lösen. Er schmilzt beim Erhitzen und sublimirt ohne Zersetzung. Beim Kochen mit Alkalien, oder mit Säuren zerfällt er in Ammoniak, Kohlensäure und Benzoësäure. Neben dem Benzoyl-harnstoff entstehen: Benzoylchlorid, Benzonitril, Kyaphenin, Kohlensäure und Chlorammonium.

---

[1]) Berl. Ber. (1879) **12**, 290 u. 373.

[2]) Zinin, Jahresb. 1854, 678; Ann. Ch. (1854) **92**, 403. Moldenhauer, Jahresb. (1854) 681; Ann. Ch. (1855) **94**, 100.

[3]) Jahresb. (1868) 690; Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 305; vergl. auch Creath, Berl. Ber. (1874) **7**, 1739.

[4]) Zeitschr. f. Ch. (1870) N. F. **6**, 400 u. bes. Journ. f. pr. Ch. (1872) N. F. **5**, 58.

Wenn die beiden Benzoyl-harnstoffe, wie dies nach den angegebenen Eigenschaften, aber nicht nach den beobachteten Spaltungsproducten scheint, wirklich verschieden sind, so kann ihre Isomerie nur darauf beruhen, dass in dem einen die beiden Benzoyle in einem und demselben Ammoniakrest enthalten, in dem andern dagegen auf beide vertheilt sind.

Benzoyl-äthylharnstoff: $C_{10}H_{12}N_2O_2$. Diese Verbindung scheint in zwei isomeren Modificationen zu existiren, die sich dadurch unterscheiden, dass die Aethyl- und die Benzoylgruppe entweder mit demselben oder den beiden verschiedenen Stickstoffatomen des Harnstoffs verbunden sind. Die beiden Isomeren mögen hier als α- und β-Benzoyl-harnstoff bezeichnet sein.

α-Benzoyl-äthylharnstoff, wahrscheinlich: $CO\begin{cases}N(C_2H_5)(CO.C_6H_5)\\NH_2\end{cases}$, entsteht nach Lössner[1]), neben Mercaptan, bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Aethyläther der Benzoyl-äthyloxysulfocarbaminsäure und krystallisirt in Rhomboëdern, die äusserst leicht in absolutem Alkohol, schwerer in verdünntem Alkohol und in Aether, kaum in Wasser löslich sind. Aus heisser Salzsäure krystallisirt er unverändert, mit verdünnter Schwefelsäure verbindet er sich nicht, beim Erhitzen mit Salpetersäure liefert er Benzoësäure. Ammoniak verändert ihn nicht; ebensowenig wirkt kalte Kalilauge auf ihn ein, sie löst ihn ohne Zersetzung. Wird jedoch diese Lösung zum Kochen erhitzt, so entsteht Benzoësäure, neben Alkohol, Ammoniak und Kohlensäure:

$$CO\begin{cases}N(C_2H_5)(CO.C_6H_5)\\NH_2\end{cases} + 3KOH + H_2O = C_6H_5.CO_2K + C_2H_5.OH + 2NH_3 + K_2CO_3.$$

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf den Benzoyl-äthylharnstoff entsteht die entsprechende, nicht näher untersuchte Acetylverbindung. Benzoylchlorid wirkt in analoger Weise und erzeugt einen Dibenzoyl-äthylharnstoff: $CO\begin{cases}N(C_2H_5)(CO.C_6H_5)\\NH(CO.C_2H_5)\end{cases}$, der in absolutem Alkohol löslich ist und in weissen, bei 191° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

β-Benzoyl-äthylharnstoff, wahrscheinlich: $CO\begin{cases}NH(CO.C_6H_5)\\NH(C_2H_5)\end{cases}$. Dieser Körper wurde von Leuckart[2]) durch Erhitzen von trocknem Aethylharnstoff mit Benzoylchlorid auf 130° dargestellt. Die nach dem Erkalten entstehende krystallinische Masse wird durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und liefert so schneeweisse, schön krystallisirende, bei 168° schmelzende Nadeln, die fast unlöslich in kaltem Wasser sind, von heissem Wasser, Alkohol und Aether jedoch mit Leichtigkeit aufgenommen werden. Wie die α-Modification liefert auch der β-Benzoyl-äthylharnstoff beim Erhitzen

[1]) J. pr. Ch. (1874) N. F. **10**, 251.
[2]) J. pr. Ch. (1880) N. F. **21**, 33.

mit Salpetersäure reichliche Mengen von Benzoësäure; gegen Kalilauge verhält er sich jedoch verschieden und geht beim Kochen mit derselben in Benzoësäure, Kohlensäure, Ammoniak und Aethylamin über:

$$CO\begin{cases}NH(CO.C_6H_5)\\NH(C_2H_5)\end{cases}+3KOH=C_6H_5.CO_2K+K_2CO_3+NH_3+C_2H_5\,NH_2.$$

Wird der β-Benzoyl-äthylharnstoff über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so wird Cyanursäure und Benzonitril gebildet.

Benzoyl-allophansäureäther: $C_{11}H_{12}N_2O_4 = CO\begin{cases}NH(CO.C_6H_5)\\NH.CO.O.C_2H_5\end{cases}$, wurde von Kretzschmar[1]) aus Urethan und Benzoylchlorid bei 150—160° dargestellt. Er bildet eine asbestartige, bei 163° schmelzende Krystallmasse, welche fast unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol ist. Alkoholische Kalilauge führt ihn in Benzoësäure, Alkohol, Kohlensäure und Ammoniak über; alkoholisches Ammoniak liefert Allophansäureäther und Benzoësäureäther. Bei trockner Destillation entsteht Cyanursäure und Benzoësäureäther.

Benzoyl-sulfoharnstoff: $C_6H_5.CO.NH.CS.NH_2 = CS\begin{cases}NH(CO.C_6H_5)\\NH_2\end{cases}$, entsteht nach W. H. Pike[2]) aus Sulfoharnstoff und Benzoylchlorid bei 120° oder aus Sulfocyanbenzoyl mit Ammoniak (Miquel[3]). Er krystallisirt aus Alkohol in schönen glänzenden farblosen Nadeln, die bei 169—170° schmelzen und einen bittern Geschmack besitzen. Von Wasser wird er schwer, von Alkohol leicht aufgenommen. Mit Ammoniak und Bleioxyd entsteht Guanidin und Benzoësäure; Säuren spalten Benzamid ab.

Benzoyl-phenyl-sulfoharnstoff: $C_6H_5.CO.NH.CS.NH.C_6H_5 = CS\begin{cases}NH(CO.C_6H_5)\\NH(C_6H_5)\end{cases}$, wird nach Miquel[3]) aus Sulfocyanbenzoyl und Anilin gebildet. Seideglänzende, biegsame, bei 149° schmelzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether sind. Beim Kochen mit Säuren entsteht Benzanilid, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Salpetersäure liefert einen bei 230° schmelzenden, in Alkohol und Aether schwer löslichen Nitrobenzoyl-phenyl-sulfoharnstoff.

Benzoyl-benzyl-sulfoharnstoff: $C_6H_5.CO.NH.CS.NH.CH_2.C_6H_5 = CS\begin{cases}NH(CO.C_6H_5)\\NH(CH_2.C_6H_5)\end{cases}$, entsteht aus Benzylamin und Sulfocyanbenzoyl und krystallisirt in kleinen, bei 145° schmelzenden Prismen, welche löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser sind (Miquel[3]).

Benzoyl-oxamethan: $C_6H_5.CO.NH.CO.COO.C_2H_5$, ist von Kretzschmar und Salomon[4]) erhalten, aber nicht näher untersucht worden.

---

1) Berl. Ber. (1875) **8**, 104.
2) Berl. Ber. (1873) **6**, 755, 1107.
3) Bull. soc. chim. (1876) [2] **25**, 104, 252.
4) J. pr. Ch. (1874) N. F. **9**, 299; vergl. Berl. Ber. (1875) **8**, 105.

2064. Benzoyl-benzamid, Dibenzamid: $(C_7H_5O)_2NH = (C_6H_5.CO)_2NH$, wurde von Baumert und Landolt[1]) neben Benzamid bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kaliumamid bei Anwesenheit von Aether erhalten und kann durch Umkrystallisiren aus Wasser von dem weit löslicheren Benzamid getrennt werden. Es entsteht, nach Barth und Senhofer[2]), auch wenn 7 Theile Benzonitril (§. 2083) langsam und unter Umrühren in ein inniges Gemenge von 7 Theilen Vitriolöl und 4 Theilen Phosphorsäureanhydrid eingetragen werden. Man lässt einige Zeit stehen, fügt Wasser hinzu, lässt wieder stehen und filtrirt nach einiger Zeit die ausgeschiedenen Krystalle ab. Es bildet farblose dünne, bei 148° schmelzende Nadeln, welche wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sind. Beim Kochen mit Kalilauge liefert es Ammoniak und Benzoësäure.

Wird Dibenzamid in Natronlauge gelöst und diese Lösung eingedampft, so entsteht eine Natriumverbindung: $(C_6H_5.CO)_2N.Na + \frac{1}{2}H_2O$, deren wässrige Lösung mit Metallsalzen Niederschläge liefert.

Ein wasserhaltiges Dibenzamid entsteht nach Schäfer[3]), wenn auf 130° erhitztes Benzamid mit trockner Salzsäure behandelt und die wachsartig erstarrte Masse aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird. Die so erhaltenen, bei 99° schmelzenden Krystallblättchen: $(C_6H_5CO)_2NH + 2H_2O$, sind in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich. Beim Erhitzen liefern sie Benzoësäure und Benzamid.

Dibenzanilid: $\left.\begin{matrix}C_6H_5.CO\\C_6H_5.CO\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, wurde von Gerhardt und Chiozza[4]) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzanilid dargestellt. Es bildet schöne glänzende Nadeln, die in kochendem Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei 161° schmelzen und höher erhitzt sublimiren.

Ein hiervon verschiedenes, bei 155° schmelzendes Dibenzanilid — der Theorie nach nur möglich, wenn die drei Wasserstoffatome im Ammoniak nicht gleichwerthig sind — glaubt Losanitsch[5]) durch dreistündiges Erhitzen von 2 Molecülen Benzoësäure mit 1 Molecül Phenylsenföl auf 130—150° erhalten zu haben. Higgin[6]) hat beide Versuche wiederholt und ebenfalls Körper von verschiedenen Schmelzpunkten erhalten. Beim Erhitzen mit Salzsäure verhielten sich jedoch die beiden Substanzen gleich und lieferten beide Anilin und Benzoësäure.

2065. Benzoylderivate des Benzolsulfamids und entsprechender Verbindungen. Von dem §. 1912 beschriebenen Amid der Benzolsulfosäure

---

1) Ann. Ch. (1859) **111**, 1.
2) Berl. Ber. (1876) **9**, 975, 1073. Vgl. ibid. (1880) **13**, 708.
3) Ann. Ch. (1873) **169**, 109, 111.
4) Ann. Ch. (1853) **87**, 302.
5) Berl. Ber. (1873) **6**, 176.
6) Berl. Ber. (1879) **12**, 678; vergl. auch Steiner, Ann. Ch. (1875) **178**, 235.

leiten sich, wie dort schon erwähnt, zwei Benzoylderivate ab, die durch Vertretung der Wasserstoffatome im Ammoniakrest durch Benzoyl entstehen:

$C_6H_5.SO_2.NH_2$	$C_6H_5.SO_2N\begin{cases}H\\CO.C_6H_5\end{cases}$	$C_6H_5.SO_2N\begin{cases}CO.C_6H_5\\CO.C_6H_5\end{cases}$
Benzolsulfamid.	Benzoyl-benzolsulfamid.	Dibenzoyl-benzolsulfamid.

Dieselben Körper können natürlich auch als Benzamid, resp. Dibenzamid aufgefasst werden, in welchen ein Wasserstoffatom des Ammoniakrestes durch das Radical der Benzolsulfosäure ersetzt ist:

$C_6H_5.CO.NH_2$	$C_6H_5.CO.N\begin{cases}H\\SO_2.C_6H_5\end{cases}$	$C_6H_5.CO.N\begin{cases}CO.C_6H_5\\SO_2.C_6H_5\end{cases}$
Benzamid.	Benzoyl-benzolsulfamid.	Dibenzoyl-benzolsulfamid.

Diese letzteren Formeln bringen die betreffenden Substanzen in leicht verständliche Beziehung zu den im Vorhergehenden abgehandelten Amiden der Benzoësäure; sie zeigen namentlich die Analogie des Benzoyl-benzolsulfamids mit dem Benzanilid (§. 2051):

$C_6H_5.CO.NH_2$	$C_6H_5.CO.N\begin{cases}H\\C_6H_5\end{cases}$	$C_6H_5.CO.N\begin{cases}H\\SO_2.C_6H_5\end{cases}$
Benzamid.	Benzanilid.	Benzoyl-benzolsulfamid.

In der That ist für das Benzoyl-benzolsulfamid ein ganz analoges Verhalten wie für das Benzanilid nachgewiesen worden. Es liefert mit Phosphorsuperchlorid ein nach der Formel: $C_6H_5.SO_2.NCCl.C_6H_5$, zusammengesetztes Chlorid, dessen Chlor gegen den Ammoniakrest: NH_2, oder gegen entsprechende Reste vom Ammoniak sich herleitender Basen ausgetauscht werden kann. Diese Substanzen enthalten von der Benzoësäure nur noch den Rest: $C_6H_5.C$, sie gehören also in die Gruppe der Benzenylverbindungen und sind §§. 2080 und 2081 beschrieben.

Während die Benzoylderivate des Amids der Benzolsulfosäure von Gerhardt und Chiozza untersucht worden sind, hat Anna Wolkow ganz entsprechende Verbindungen aus den Amiden der Toluol-parasulfosäure, der Toluol-orthosulfosäure und auch der Cymol-sulfosäure dargestellt und für sie genau dasselbe Verhalten beobachtet, welches Gerhardt für das Benzoyl-benzolsulfamid gefunden hatte.

Benzoyl-benzolsulfamid: $C_{13}H_{11}NSO_3 = C_6H_5.CO.N\begin{cases}H\\SO_2.C_6H_5\end{cases}$ entsteht nach Gerhardt und Chiozza[1] bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzolsulfamid bei 150°. Es löst sich wenig in Wasser und Aether, leichter in kochendem Alkohol und krystallisirt aus letzterem in farblosen, glänzenden. bei 143° schmelzenden Nadeln. Die Lösungen des Benzoyl-

[1]) Ann. Ch. (1853) 87, 296.

benzolsulfamids reagiren sauer; es ist in Ammoniak löslich, ebenso in kohlensauren Alkalien unter Entwicklung von Kohlensäure und liefert mit Metallsalzen Niederschläge.

Das Silbersalz: $C_{13}H_{10}AgNSO_3$, krystallisirt in kleinen Nadeln.

Aus ihm entsteht mit Acetylchlorid das Acetylbenzoylbenzolsulfamid: $C_6H_5.CO.N\begin{cases}CO.CH_3\\SO_2.C_6H_5\end{cases}$, das aus Aether in glänzenden Krystallen anschiesst, mit Benzoylchlorid das Dibenzoyl-benzolsulfamid $= C_6H_5CO.N\begin{cases}CO.C_6H_5\\SO_2.C_6H_5\end{cases}$ (Schmp. 120°), mit Succinylchlorid das Succinyl-benzoyl-benzolsulfamid $=$ $\begin{matrix}C_6H_5.CO.N\begin{cases}SO_2.C_6H_5\\CO\end{cases}\\C_6H_5.CO.N\begin{cases}CO\\SO_2.C_6H_5\end{cases}\end{matrix}\!>C_2H_4$, welches aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisirt.

Fünffachchlorphosphor verwandelt das Benzoylbenzolsulfamid in das bei 73—75° schmelzende Benzoyl-benzolsulfimidchlorid: $C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown N.SO_2.C_6H_5\end{matrix}$ (Gerhardt[1]), A. Wolkow[2]), einen in die Gruppe der Benzenylverbindungen gehörigen Körper, der §. 2080 beschrieben ist.

Benzoyl-paratoluolsulfamid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\ [4]SO_2.NH.CO.C_6H_5\end{cases} =$ $C_6H_5.CO.NH.SO_2.C_6H_4.CH_3$, entsteht nach Anna Wolkow[3]) bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Amid der Toluol-parasulfosäure. Es ist leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisirt daraus in flachen, bei 147—150° schmelzenden Nadeln.

Das Amid verhält sich wie eine Säure und bildet Salze; das Kali- und Barytsalz sind wasserfrei; das Kalksalz krystallisirt mit ½ Molecül Krystallwasser.

Fünffachchlorphosphor führt das Benzoylparatoluolsulfamid in das entsprechende Imidchlorid: $C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown N.SO_2.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$, über.

Benzoyl-nitrotoluolsulfamid: $C_6H_5.CO.NH.SO_2.C_6H_3(NO_2).CH_3$, krystallisirt aus Alkohol in sternförmig vereinigten flachen, bei 130° schmelzenden Prismen, die kaum in Wasser und Aether, besser in kochendem Alkohol löslich sind. Die Lösungen reagiren sauer. Es zerlegt kohlensaure Alkalien unter Kohlensäureentwicklung und bildet Salze.

Das Kalisalz ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt in warzenförmig gruppirten Nadeln. Das in Wasser schwer lösliche Barytsalz krystallisirt ebenfalls in Nadeln, das Kalksalz in Warzen.

---

[1]) Ann. Ch. (1858) **108**, 214.
[2]) Berl. Ber. (1872) **5**, 140.
[3]) Wolkow, Berl. Ber. (1870) **3**, 868; Zeitschr. f. Ch. (1871) N. F. **7**, 422; Berl. Ber. (1872) **5**, 141.

Mit Fünffachchlorphosphor entsteht ein Imidchlorid: $C_6H_5C{<}^{Cl}_{N.SO_2}$. $C_6H_3(NO_2).CH_3$ (Wolkow[1]).

Benzoyl-orthotoluolsulfamid: $C_6H_5.CO.NH.SO_2.C_6H_4.CH_3$ = $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\ [2]SO_2.NH.CO.C_6H_5\end{cases}$, bildet in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 110—112° schmelzende Blättchen.

Das Kali- und Barytsalz krystallisiren mit 1/2 Molecül Krystallwasser, das Kalksalz ist wasserfrei (Wolkow[1]).

Benzoyl-cymolsulfamid schmilzt bei 153° (Wolkow[1]).

2066. Benzoylderivate der Phenylhydrazine und des Diazobenzols.

Aus dem Phenylhydrazin und dem Di-phenylhydrazin sind durch Einführung des Radicals der Benzoësäure die folgenden Benzoylderivate erhalten worden:

Aus:	$C_6H_5.HN — NH_2$ . . . Phenylhydrazin	oder	$NH(C_6H_5)$ | NH_2
das	$C_6H_5.HN — NH(CO.C_6H_5)$ Benzoyl-phenylhydrazin	»	$NH(C_6H_5)$ | $NH(CO.C_6H_5)$
und das	$C_6H_5.HN — N(CO.C_6H_5)_2$ Dibenzoyl-phenylhydrazin	»	$NH(C_6H_5)$ | $N(CO.C_6H_5)_2$
Aus:	$(C_6H_5)_2N — NH_2$ . . . . . Diphenylhydrazin	»	$N(C_6H_5)_2$ | NH_2
das	$(C_6H_5)_2N — NH(CO.C_6H_5)$ Benzoyl-diphenylhydrazin.	»	$N(C_6H_5)_2$ | $NH(CO.C_6H_5)$

Dem Benzoyl-phenylhydrazin werden durch Oxydation zwei Wasserstoffatome entzogen und es wird so ein Benzoylderivat des Diazobenzols gebildet, das:

$C_6H_5.N — N(CO.C_6H_5)$ . . . oder $N.C_6H_5$ || $N.CO.C_6H_5$

Benzoyl-diazobenzol.

Benzoyl-phenylhydrazin: $C_6H_5.CO.NH.NH.C_6H_5$, wurde von E. Fischer[2]) durch allmählichen Zusatz von Benzoylchlorid (1 Mol.) zu

---

[1]) Wolkow, Berl. Ber. (1870) **3**, 868; Zeitschr. f. Ch. (1871) N. F. **7**, 422; Berl. Ber. (1872) **5**, 141.

[2]) Ann. Ch. (1878) **190**, 67.

einer Lösung von Phenylhydrazin (2 Mol.) in Aether dargestellt. Die sich abscheidenden Krystalle werden durch heisses Wasser von Phenylhydrazinchlorhydrat befreit und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Es ist schwer löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol, Aceton und Chloroform und schmilzt bei 168°. Von Kalilauge wird es unverändert gelöst, mit Salzsäure liefert es Benzoësäure und Phenylhydrazin. Benzoylchlorid verwandelt es in Dibenzoyl-phenylhydrazin, gelbes Quecksilberoxyd in Benzoyl-diazobenzol.

Dibenzoyl-phenylhydrazin: $(C_6H_5.CO)_2N.NH.C_6H_5$, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisirt in bei 177—178° schmelzenden Prismen. Mit Salzsäure wird es wie die vorige Verbindung zersetzt.

Benzoyl-diphenylhydrazin: $C_6H_5.CO.NH.N(C_6H_5)_2$, aus Benzoylchlorid und Diphenylhydrazin, ist schwer in Alkohol und Aether, leicht in Aceton und Chloroform löslich und schmilzt bei 92°.

Benzoyl-diazobenzol: $C_6H_5.CO.N{=}N.C_6H_5$, wie oben angegeben erhalten, ist ein dunkelrothes, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliches Oel, welches beim Erhitzen für sich verpufft, mit Säuren und Wasser beim Kochen zersetzt wird und mit Zink und Essigsäure wieder Benzoyl-phenylhydrazin liefert.

Benzoylderivate des Hydroxylamins[1]. 2067.

Die drei Wasserstoffatome des Hydroxylamins: $NH_3O = N\begin{cases}H\\H\\OH\end{cases}$, können nacheinander durch Benzoyl ersetzt werden. Die zwei in erster Linie entstehenden Benzoylderivate besitzen den Charakter von Säuren, sie bilden Salze und Aether und werden desshalb als Benzoyl-hydroxamsäure und Dibenzoyl-hydroxamsäure bezeichnet. Durch Vertretung des dritten Wasserstoffatoms entsteht das neutrale Tribenzoyl-hydroxylamin. Es liegt demnach der Gedanke nahe, die beiden direct an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome des Hydroxylamins würden zunächst, und erst in dritter Linie würde das im Wasserrest enthaltene Wasserstoffatom durch Benzoyl ersetzt. Man hätte also:

$$N\begin{cases}CO.C_6H_5\\H\\OH\end{cases} \qquad N\begin{cases}CO.C_6H_5\\CO.C_6H_5\\OH\end{cases} \qquad N\begin{cases}CO.C_6H_5\\CO.C_6H_5\\O.CO.C_6H_5\end{cases}$$

Benzoylhydroxamsäure — Dibenzoylhydroxamsäure — Tribenzoylhydroxylamin.

Lossen, der die in Rede stehenden Substanzen und zahlreiche entsprechende

[1]) Lossen, Ann. Ch. (1872) **161**, 347; (1875) **175**, 257; (1875) **178**, 213; (1876) **181**, 384; (1876) **182**, 214; (1877) **186**, 1.

Abkömmlinge des Hydroxylamins ausführlich untersucht hat, giebt indess folgenden Formeln den Vorzug:

$N\begin{cases}CO.C_6H_5\\H\\OH\end{cases}$	$N\begin{cases}CO.C_6H_5\\H\\O.CO.C_6H_5\end{cases}$	$N\begin{cases}CO.C_6H_5\\CO.C_6H_5\\O.CO.C_6H_5\end{cases}$
Benz-hydroxamsäure	Dibenz-hydroxamsäure	Tribenzoyl-hydroxylamin.

Er nimmt also an, der Wasserstoff des Wasserrestes werde nicht erst in dritter, sondern schon in zweiter Linie durch Benzoyl vertreten. Obgleich die so für das dibenzoylirte Hydroxylamin resultirende Formel den sauren Charakter dieser Verbindung nicht ersichtlich macht, glaubt er dennoch dieser Auffassung den Vorzug geben zu müssen, weil bei Einwirkung von Anisylchlorid auf Benzhydroxamsäure ein Körper entsteht, welcher von der gleichzusammengesetzten Verbindung, die aus Anishydroxamsäure und Benzoylchlorid erhalten wird, verschieden ist.

Das Tribenzoyl-hydroxylamin existirt in drei physikalisch verschiedenen, sich chemisch gleich verhaltenden Modificationen (Lossen).

Auf die Constitution dieser Verbindungen soll später bei der Anissäure noch ausführlicher eingegangen werden. Hier muss nur bemerkt werden, dass Lossen die Resultate seiner Versuche über die Einwirkung von Benzoylchlorid und Anisylchlorid auf Hydroxylamin in die Sätze [1]) zusammenfasst:

1) Jedes einzelne Wasserstoffatom im Hydroxylamin verhält sich verschieden von den beiden andern.

2) Verbindungen, welche aus Hydroxylamin durch Vertretung der drei Wasserstoffatome durch Benzoyl und Anisyl entstehen, sind polymorph.

2068. Benzhydroxamsäuren.

Durch Erhitzen von trocknem, salzsaurem Hydroxylamin mit Benzoylchlorid erhielt K. A. Heintz [2]) zwei Benzoylderivate des Hydroxylamins, Di- und Tribenzoyl-hydroxylamin, welche er, nach dem Entfernen der Benzoësäure durch Auskochen mit Wasser, durch Behandeln mit Sodalösung trennen konnte. Hiebei ging nur das Dibenzoyl-hydroxylamin (Dibenzhydroxamsäure) in Lösung, während das Tribenzoyl-hydroxylamin zurückblieb.

Nach Lossen [3]) entstehen nach diesem Verfahren nur kleine Mengen von Benzhydroxamsäuren. Leicht erfolgt jedoch die Bildung von Monobenzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure, wenn eine wässrige Lösung von Hydroxylamin mit Benzoylchlorid behandelt wird.

Zur Darstellung dieser Verbindungen wird 1 Theil salzsaures Hydroxylamin in 8—10 Theilen Wasser gelöst, dann mit soviel Soda versetzt, dass alles

---

[1]) Vergl. besonders Ann. Ch. (1877) **186**, 2 und 4.

[2]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 733.

[3]) Ann. Ch. (1872) **161**, 347; Zeitschr. f. Ch. (1871) N. F. **7**, 556.

Chlor des Hydroxylaminsalzes an Natrium gebunden ist und unter Umschütteln nach und nach mit 3 Theilen Benzoylchlorid behandelt. Nach Beendigung der Reaction findet sich die in Wasser so gut wie unlösliche Dibenzhydroxamsäure nebst einem Theile der Benzhydroxamsäure ausgeschieden.

Um aus dem Filtrat noch die letzten Antheile der letzteren abzuscheiden, wird dasselbe mit Barytwasser versetzt und das ausgeschiedene benzhydroxamsaure Baryum, nach sorgfältigem Auswaschen, in mässig warmem Wasser vertheilt und durch die genau erforderliche Menge Schwefelsäure zerlegt. Der die Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure enthaltende Niederschlag wird mit Alkohol behandelt. Hierbei bleibt die Benzhydroxamsäure in den Mutterlaugen. Aus letzteren können durch Wasserzusatz noch die letzten Spuren von Dibenzhydroxamsäure abgeschieden werden, während die Benzhydroxamsäure in mässig warmem Wasser leicht gelöst bleibt.

Die Benzhydroxamsäure wird durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol und Waschen mit Aether, die Dibenzhydroxamsäure durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

Benzhydroxamsäure[1]: $C_6H_5.CO.NH.OH$, entsteht, wie eben erwähnt, neben Dibenzhydroxamsäure beim Behandeln einer Lösung von Hydroxylamin mit Benzoylchlorid und bei der Zersetzung von Dibenzhydroxamsäure mit Alkalien. Die Benzhydroxamsäure ist ziemlich in kaltem (in 44,5 Theilen von 6°), leichter in mässig erwärmtem Wasser, sehr leicht in Alkohol, wenig in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich, unlöslich in Benzol. Die Lösungen reagiren sauer. Aus Wasser und Alkohol krystallisirt sie in farblosen, rhombischen Tafeln, die bei 124—125° schmelzen und, höher erhitzt, stürmisch Zersetzung erleiden. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure liefert sie Benzoësäure und Hydroxylaminsalz.

Die Benzhydroxamsäure ist eine einbasische Säure, jedoch bildet sie mit manchen Basen, namentlich den Alkalien, vorzugsweise saure Salze. Die Lösungen der Säure und der Alkalisalze geben mit Eisenchlorid einen dunkelrothen Niederschlag, der sich im Ueberschuss von Eisenchlorid mit dunkelkirschrother Farbe löst.

Das saure Kaliumsalz: $C_7H_5O.NH.OK + C_7H_5O.NH.OH$, bildet Prismen oder Blättchen, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind. Das saure Natriumsalz, der vorigen Verbindung gleichend, krystallisirt mit $3H_2O$. Das saure und neutrale Barytsalz krystallisiren aus Wasser in schwerlöslichen Prismen. Das Kalksalz ist ein amorpher, dem Thonerdehydrat ähnlicher Niederschlag. Das Zinksalz bildet mikroskopische Prismen. Das Barytsalz liefert bei der trocknen Destillation Anilin.

In der Benzhydroxamsäure sind noch zwei durch Alkoholradicale vertretbare Wasserstoffatome vorhanden. Ist das Wasserstoffatom des Hydroxyls ersetzt, so wird die Verbindung als Aether bezeichnet, z. B. $C_6H_5.CO.N\begin{cases}H\\O.C_2H_5\end{cases}$

[1]) Lossen, Ann. Ch. (1872) **161**, 352.

= Benzhydroxamsäure-äthyläther. Diese Aether können aus der Benzhydroxamsäure selbst erhalten werden. Ist das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom durch ein Alkoholradical, z. B. Aethyl, vertreten, so entstehen den Aethern isomere Verbindungen, wie die Aethyl-benzhydroxamsäure: $C_6H_5.CO.N\begin{cases}C_2H_5\\OH\end{cases}$. Sie werden durch Zersetzung der Aether der Dibenzhydroxamsäure erhalten und bilden wie die Benzhydroxamsäure Salze und Aether.

Benzhydroxamsäure-äthyläther: $C_6H_5.CO.N\begin{cases}H\\O.C_2H_5\end{cases}$, entsteht nach Waldstein[1]) bei der Behandlung von Benzhydroxamsäure in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl, nach Gürke beim Benzoyliren von Aethyl-hydroxylamin. Er ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 67°. Er ist auch in Alkalien löslich und liefert in diesen Lösungen mit Metallsalzen Niederschläge. Die Silberverbindung: $C_6H_5.CO.N\begin{cases}Ag\\O.C_2H_5\end{cases}$, ist ein weisser, leicht zersetzlicher Niederschlag. Durch Destillation zerfällt der Aether in Aldehyd und Benzamid, oder in Alkohol und Phenylcyanat. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht Benzoësäure und Aethyl-hydroxylamin.

Beim Erhitzen von Benzhydroxamsäure mit Jodmethyl entsteht der wenig untersuchte Methyläther: $C_6H_5.CO.N\begin{cases}H\\O.CH_3\end{cases}$.

Methyl-benzhydroxamsäure: $C_6H_5.CO.N\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}$, entsteht bei der Zersetzung von dibenzhydroxamsaurem Methyl mit Aetzkali und bildet bei 64—65° schmelzende rectanguläre Tafeln.

Der zugehörige Aethyläther: $C_6H_5.CO.H\begin{cases}CH_3\\O.C_2H_5\end{cases}$, ist eine in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit.

α-Aethyl-benzhydroxamsäure[2]): $C_6.H_5.CO.N\begin{cases}C_2H_5\\OH\end{cases}$, wird bei der Behandlung von α-Dibenzhydroxamsäure-äthyläther mit Aetzkali gebildet. Die Säure bildet in Ammoniak unlösliche, in Alkohol, Aether und Alkalien leicht lösliche, bei 53,5—54°,5 schmelzende Krystalle. Die Lösungen liefern mit Metallsalzen Niederschläge, beim Erhitzen mit Salzsäure wird Benzoësäureäthyläther und salzsaures Hydroxylamin gebildet. Die β-Modification, auf analoge Weise aus dem β-Aether gebildet, schmilzt bei 67,5—68°. Beide Modificationen liefern bei der Destillation: Benzonitril, Benzoësäureäther, Alkohol, Wasser, Stickstoff, Benzamid, Benzoësäure, Stickoxyd und Kohlensäure.

---

[1]) Ann. Ch. (1876) **181**, 384.

[2]) Eiseler, ibid. (1875) **175**. 326; Lossen und Zanni, ibid. (1876) **182**. 220. Gürke, Inauguraldissertation. Königsberg 1879, 33.

Der α-Methyläther: $C_6H_5.CO.N\begin{cases}C_2H_5\\O.CH_3\end{cases}$, und der α-Aethyläther: $C_6H_5.CO.N\begin{cases}C_2H_5\\O.C_2H_5\end{cases}$, sind schwach gelblich gefärbte, stark lichtbrechende Flüssigkeiten von angenehmem aromatischem Geruch, welche unlöslich in Wasser und Benzol, löslich in Alkohol und Aether sind. Der Aethyläther besitzt bei 17° das spec. Gewicht 1,0258 und siedet bei 244° (755 mm), nach Gürke. Bei der Zersetzung mit Salzsäure liefern sie Benzoësäure-äthyläther und Methyl- resp. Aethyl-hydroxylamin.

Der β-Aethyläther hat bei 17° das spec. Gewicht 1,0316 und verhält sich chemisch wie die α-Modification.

Dibenzhydroxamsäure: $C_6H_5.CO.N\begin{cases}H\\O.(CO.C_6H_5)\end{cases}$, entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydroxylamin oder auf Benzhydroxamsäure. Lossen[1]) giebt ihr die obige Constitutionsformel, weil das bei der Einwirkung von Anisylchlorid auf Benzhydroxamsäure entstehende Benzoylanisylhydroxylamin verschieden von dem aus Benzoylchlorid und Anishydroxamsäure dargestellten, gleich zusammengesetzten Körper ist.

Darstellung. Die Schwerlöslichkeit der Dibenzhydroxamsäure gestattet es dieselbe ohne Anwendung von reinem Hydroxylaminsalz darzustellen. Man verfährt daher in folgender Weise: 354 gr Zinn werden mit 112 gr Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht und 800 cc. Salzsäure von 1,14 spec. Gewicht anfangs in der Kälte etwa 8 Tage stehen gelassen und von Zeit zu Zeit durchgeschüttelt. Hierauf wird die Flüssigkeit vom Zinn abgegossen, mit trockner Soda übersättigt, filtrirt und, während die Flüssigkeit alkalisch gehalten wird, mit Benzoylchlorid versetzt. Nach Beendigung der Reaction wird angesäuert, die rohe Dibenzhydroxamsäure abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute beträgt nach Gürke[2]) 80,4 pct. der theoretischen Menge.

Die Dibenzhydroxamsäure ist kaum in Wasser, Aether und Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich und krystallisirt in rhombischen bei 153° schmelzenden Krystallen. In höherer Temperatur zersetzt sie sich stürmisch und liefert Benzanilid, Benzoësäure, Phenylcyanat und Kohlensäure. In alkoholischer Lösung wird die Dibenzhydroxamsäure durch Salzsäure leicht in Benzoësäure und Hydroxylamin zerlegt, mit Alkalien entsteht Benzhydroxamsäure.

Die Dibenzhydroxamsäure reagirt sauer; sie verhält sich wie eine einbasische Säure und liefert Salze und Aether. Von Eisenchlorid wird sie nicht gefärbt.

Das Kalisalz, erhalten aus den alkoholischen Lösungen von Säure und Alkali, bildet perlmutterglänzende Blättchen. Wird das Kalisalz für sich oder die freie Säure mit 1 Molecül Natronhydrat in wässriger Lösung gekocht, so entsteht Diphenylharnstoff, benzoësaures Kalium und Kohlensäure. Beim Kochen der Säure

[1]) Ann. Ch. (1872) **161**, 347.

[2]) Inauguraldissertation. Königsberg 1879, 16.

mit Natronhydrat (2 Mol.) wird Benzoësäure und Benzhydroxamsäure gebildet (Rotermund [1]).

Das Bleisalz und Silbersalz sind weisse Niederschläge.

Der Methyläther: $C_6H_5.CO.N\begin{cases}CH_3\\O.(CO.C_6H_5)\end{cases}$ (wohl richtiger Methyldibenzhydroxamsäure oder Dibenzoyl-methylhydroxylamin genannt), entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Dibenzhydroxamsäure und bildet ein dickes, gelbliches, bei —15° nicht fest werdendes Oel. Mit Kalilauge entsteht Benzoësäure und Methylbenzhydroxamsäure.

Der Aethyläther [2]: $C_6H_5.CO.N\begin{cases}C_2H_5\\O.(CO.C_6H_5)\end{cases}$, oder Aethyl-dibenzhydroxamsäure entsteht in drei sich chemisch gleich verhaltenden Modificationen bei der Einwirkung von Jodäthyl auf dibenzhydroxamsaures Silber. Die eine Modification ist ein dickes Oel, die zweite (α) bildet vier- oder achtseitige Prismen, die unlöslich in Benzol, leicht löslich in Aether und Alkohol sind und bei 58° schmelzen, die dritte (β) noch leichter als α in Alkohol löslich bildet grosse, bei 63° schmelzende Tafeln. Mit Kalilauge entsteht Benzoësäure und Aethyl-benzhydroxamsäure, mit Salzsäure salzsaures Hydroxylamin, Benzoësäure und Benzoësäureäthyläther. Beim Erhitzen für sich wird Aldehyd, Benzoësäure und Benzonitril gebildet.

Der Aethylenäther: $[C_6H_5.CO.NO.(C_6H_5.CO)]_2C_2H_4$, krystallisirt in prismatischen Krystallen, welche schwer in kaltem Alkohol und Aether löslich sind und bei 148° schmelzen (Eiseler).

2069. Tribenzhydroxylamin [3]: $C_6H_5.CO.N\begin{cases}CO.C_6H_5\\O.CO.C_6H_5\end{cases}$, entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf salzsaures Hydroxylamin in einem bei 110° siedenden Kohlenwasserstoff, und auf dibenzhydroxamsaures Kalium oder Silber in 3 verschiedenen Modificationen (α, β und γ), welche durch Aether getrennt werden können. Hiervon entsteht die γ-Verbindung nur in geringer Menge.

α-Tribenzhydroxylamin krystallisirt in flächenreichen Prismen, aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung auch in feinen Nadeln; es ist leicht in Aether und heissem Alkohol und Benzol löslich, schwer in kaltem Alkohol und Benzol und schmilzt bei 100°.

β-Tribenzhydroxylamin ist in Wasser, Aether und Benzol unlöslich, von kaltem Alkohol wird es schwer, leichter von heissem gelöst und krystallisirt in glänzenden, bei 141—142° schmelzenden Prismen.

γ-Tribenzoylhydroxylamin bildet bei 112° schmelzende Rhomboëder.

Die 3 isomeren Modificationen des Tribenzhydroxylamins verhalten sich chemisch gleich. Bei der trocknen Destillation liefern sie Benzoësäureanhydrid, Phenylcyanat und Kohlensäure, beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge: Dibenzhydroxamsäure, Benzoësäure und Monobenzhydroxamsäure, mit Salzsäure Benzoësäure, Dibenzhydroxamsäure und salzsaures Hydroxylamin (Steiner).

---

[1]) Ann. Ch. (1875) **175**, 257.

[2]) Eiseler, Ann. Ch. (1875) **175**, 326. Gürke, Inauguraldiss. Königsberg 1879, 16.

[3]) Vergl. besonders Ann. Ch. (1872) **161**, 360; (1875) **178**, 225; (1877) **186**, 3 u. 35.

An die eben besprochenen Derivate des Hydroxylamins mag eine von A. W. Hofmann und Geyger[1]) entdeckte Substanz angereiht werden, deren Constitution noch nicht festgestellt ist. Behandelt man Parachlornitrobenzol (Schmp. 83°) in einer Lösung von wasserfreiem Aether mit Natrium, so entsteht eine schwarze Masse, aus welcher kein wohlcharakterisirter Körper erhalten werden konnte. Durch Behandeln mit Benzoylchlorid entsteht eine aus Alkohol in langen, bei 125° schmelzenden Nadeln krystallisirende Substanz von der Zusammensetzung: $C_{26}H_{18}N_2Cl_2O_3$, welche das Dibenzoylderivat eines nach der Formel: $C_{12}H_{10}N_2Cl_2O$, zusammengesetzten Körpers zu sein scheint. Hofmann und Geyger sind geneigt, diese Verbindung als das Benzoylderivat eines hydrirten Dichlor-oxyazobenzol anzusehen und geben die Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO.N\diagup C_6H_4Cl \\ \quad\quad > O \\ C_6H_5.CO.N\diagdown C_6H_4Cl \end{matrix} \qquad \text{oder:} \qquad \begin{matrix} C_6H_4\begin{cases}[1]Cl \\ [4]N-CO.C_6H_5\end{cases} \\ \quad\quad > O \\ C_6H_4\begin{cases}[4]N-CO.C_6H_5 \\ [1]Cl\end{cases} \end{matrix}$$

Benzenylverbindungen. 2070

Unter dem Namen Benzenylverbindungen sind im Folgenden alle diejenigen Abkömmlinge der Benzoësäure zusammengefasst, welche nur noch den dreiwerthigen Rest: $C_6H_5.C\equiv$, enthalten, den man jetzt vielfach als Benzenyl bezeichnet. Einiges über derartige Verbindungen wurde schon §. 2018, III. und §. 2022, 3) mitgetheilt. Dort wurde auch schon angedeutet, dass gerade für die Benzoësäure solche Derivate in grösserer Anzahl dargestellt und ausführlicher untersucht worden sind als für irgend eine andre einbasische Säure, selbst die Essigsäure nicht ausgenommen. Bei den Benzenylverbindungen treten desshalb gewisse Gesetzmässigkeiten mit grosser Deutlichkeit hervor, die für alle entsprechenden Abkömmlinge der einbasischen Säuren überhaupt und auch für die bis zu einem gewissen Grad analogen Derivate der Aldehyde von grosser Wichtigkeit sind.

Aus allen in Betreff derartiger Substanzen und namentlich in Betreff der Benzenylverbindungen gemachten Erfahrungen ergeben sich folgende Regeln:

1) Wenn bei einem Di- oder Tri-derivat ein Kohlenstoffatom durch eine oder mehrere Verwandtschaften an Reste gebunden ist, welche Wasserstoffatome enthalten, so zeigen die betreffenden Verbindungen eine gewisse Unbeständigkeit. Die durch Vermittlung eines mehrwerthigen Atoms gebundenen Wasserstoffatome lösen sich leicht los; sie treten mit andern an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Resten oder Atomen in Form einfach zusammengesetzter Verbindungen aus, während das mehrwerthige Atom, welches vorher den Zusammenhang des Wasserstoffatoms mit dem Kohlenstoff vermittelte, mit diesem Kohlenstoffatom in dichtere Bindung tritt.

2) Wenn in derartigen unbeständigen Verbindungen die indirect gebundenen Wasserstoffatome durch Radicale vertreten sind, gewinnen die betreffenden Substanzen an Beständigkeit.

3) Bei Stickstoff-haltigen Körpern zeigen schon diejenigen durch einmaligen Austritt einer einfachen Verbindung erzeugten Substanzen, in welchen

[1]) Berl. Ber. (1872) 5, 917.

der Stickstoff durch zwei Verwandtschaften an Kohlenstoff gebunden ist, eine wenigstens relative Beständigkeit.

4) Von grösster Beständigkeit sind diejenigen Substanzen, in welchen die mehrwerthigen Atome möglichst innig an den Kohlenstoff gebunden sind, und für welche keine Möglichkeit zum Austritt einer einfach constituirten Verbindung durch Wegnahme von indirect gebundenem Wasserstoff mehr vorliegt.

5) Substanzen mit dichterer Bindung mehrwerthiger Atome können in geeigneten Bedingungen einfach constituirte Verbindungen durch scheinbare Addition aufnehmen. Unter partieller Lösung der dichteren Bindung entstehen dann diejenigen Körper, von welchen die angewandten Substanzen sich durch Elimination einfach constituirter Verbindungen herleiten.

Die einfachste Benzenylverbindung ist das Benzenylchlorid oder Benzotrichlorid: $C_6H_5.CCl_3$. Es kann als Dreifach-salzsäure-äther des dreiwerthigen Benzenylalkohols (Orthobenzoësäure) angesehen werden. Zwischen ihm und diesem Benzenylalkohol liegen zwei, den Chlorhydrinen entsprechende Chlorhydrate:

$$C_6H_5.C\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad C_6H_5.C\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\Cl\end{matrix}\right. \qquad C_6H_5.C\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\\Cl\end{matrix}\right. \qquad C_6H_5.C\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.$$

Benzenylalkohol — Benzenyl-mono-chlorhydrin — Benzenyl-dichlor-hydrin — Benzenylchlorid (Benzotrichlorid).

Sowohl der Benzenylalkohol als die beiden Chlorhydrine sind nicht beständig und, so weit man weiss, nicht existenzfähig, offenbar weil sie zu leicht Wasser oder Salzsäure abspalten, um so Benzoësäure oder Benzoylchlorid zu bilden. Die von dem unbeständigen Benzenylalkohol sich herleitenden Aetherarten mit Alkoholradicalen oder mit Säureradicalen zeigen dagegen Beständigkeit; man kennt:

$$C_6H_5.C\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad C_6H_5.C\left\{\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix}\right. \qquad C_6H_5.C\left\{\begin{matrix}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{matrix}\right.$$

Benzenylalkohol (unbekannt) — Orthobenzoësäure-äthyläther — Benzenyl-triacetat.

Ob auch den beiden Chlorhydrinen entsprechende, beständige Aetherarten erhalten werden können, ist noch nicht versucht worden.

Dem Benzenylalkohol entsprechen drei geschwefelte Derivate:

$$C_6H_5.C\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad C_6H_5.C\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\SH\end{matrix}\right. \qquad C_6H_5.C\left\{\begin{matrix}OH\\SH\\SH\end{matrix}\right. \qquad C_6H_5.C\left\{\begin{matrix}SH\\SH\\SH\end{matrix}\right.$$

Alle diese Körper sind unbekannt und offenbar ebensowenig beständig, wie der Benzenylalkohol selbst. Sie können leicht Wasser oder Schwefelwasserstoff eliminiren und so Benzoësäure oder der Benzoësäure entsprechende geschwefelte Säuren erzeugen, die dann eine relative Beständigkeit zeigen und sämmtlich bekannt sind:

$C_6H_5.C\lessgtr^{O}_{OH}$ Benzoësäure — $C_6H_5.C\lessgtr^{O}_{SH}$ Thiobenzoësäure — $C_6H_5.C\lessgtr^{S}_{OH}$ Thiobenzoylsäure — $C_6H_5.C\lessgtr^{S}_{SH}$ Dithiobenzoësäure.

Die Thiobenzoësäure enthält wie die Benzoësäure selbst das Radical Benzoyl: $C_6H_5.CO$, und ist desshalb bei den Benzoylverbindungen beschrieben (§. 2044); die Thiobenzoylsäure und die Dithiobenzoësäure sind hier abzuhandeln.

An beide schliesst sich das Thiobenzamid an, welches ebensowohl als das unter Wasseraustritt gebildete Amid der Thiobenzoylsäure, als auch als das unter Elimination von Schwefelwasserstoff erzeugte Amid der Dithiobenzoësäure betrachtet werden kann, bis jetzt aber aus keiner dieser beiden Säuren erhalten worden ist. Von ihm leiten sich dann durch Vertretung der Wasserstoffatome im Ammoniakrest weitere Abkömmlinge her. Man kennt:

$C_6H_5.C\lessgtr^{S}_{NH_2}$ Thiobenzamid — $C_6H_5.C\lessgtr^{S}_{NH.C_6H_5}$ Thiobenzoyl-phenylamid — $C_6H_5.C\lessgtr^{S}_{N(C_6H_5)_2}$ Thiobenzoyl-diphenylamid.

Dass in allen diesen Schwefel-haltigen Verbindungen das dem Benzoyl: $C_6H_5.CO$, analoge einwerthige Radical Thiobenzoyl: $C_6H_5.CS$, angenommen werden kann, bedarf kaum der besonderen Erwähnung.

In Betreff der Stickstoff-haltigen Benzenylderivate sieht man leicht, dass sich von dem dreiwerthigen Benzenylalkohol drei Amide herleiten lassen:

$$C_6H_5.C\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}\qquad \overset{\text{I.}}{C_6H_5.C\begin{cases}OH\\OH\\NH_2\end{cases}}\qquad \overset{\text{II.}}{C_6H_5.C\begin{cases}OH\\NH_2\\NH_2\end{cases}}\qquad \overset{\text{III.}}{C_6H_5.C\begin{cases}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{cases}}.$$

Alle diese Körper sind bis jetzt unbekannt und wohl nicht existenzfähig, weil sie durch Abspaltung von Wasser oder von Ammoniak in beständigere Verbindungen übergehen können. Es verdiente versucht zu werden, ob diejenigen Derivate dieser Amide, welche statt der Wasserstoffatome Radicale enthalten, Beständigkeit zeigen.

Das Benzenylmonamid (No. I.), isomer mit benzoësaurem Ammoniak, würde durch Austritt von Ammoniak Benzoësäure, durch Austritt von Wasser entweder Benzamid oder das mit diesem isomere Benzimidhydrat liefern, je nachdem der Wasserstoff aus einem Wasserrest oder aus dem Ammoniakrest genommen wird:

$C_6H_5.C\lessgtr^{O}_{NH_2}$ Benzamid — isomer: — $C_6H_5.C\lessgtr^{OH}_{NH}$ Benzimidhydrat.

Aus dem Benzenyldiamid (No. II.) würde durch Austritt von Ammoniak entweder Benzamid oder das isomere Benzimidhydrat, durch Elimination von Wasser Benzimidamid entstehen:

$C_6H_5.C\lessgtr^{NH_2}_{NH}$
Benzimid-amid.

Von dem Benzenyltriamid (No. III.) leitet sich durch Austritt von Ammoniak dasselbe Benzimidamid her.

Das Benzimidhydrat hat bis jetzt nicht dargestellt werden können, und auch das Benzimidamid ist ein relativ unbeständiger Körper; das erstere würde durch Wasseraustritt Benzonitril erzeugen; das letztere zerfällt thatsächlich leicht in Ammoniak und Benzonitril. Das Benzamid (§. 2046) zeigt grössere Beständigkeit, aber es liefert doch bei Einwirkung wasserentziehender Agentien dasselbe Benzonitril:

$$C_6H_5.C{\equiv}N$$

Benzonitril.

Findet ein solcher Austritt von Wasser oder von Ammoniak nicht intramolecular, das heisst für einzelne Molecüle, sondern extramolecular, also für je zwei Molecüle statt, so entstehen die folgenden Körper:

aus: Benzamid:	Benzimidamid:	Benzimidhydrat:
$C_6H_5.C{=}O,\ -NH$ / $C_6H_5.C{=}O$	$C_6H_5.C{=}NH,\ -NH$ / $C_6H_5.C{=}NH$	$C_6H_5.C{=}NH,\ -O$ / $C_6H_5.C{=}NH$
Dibenzoylamid	Dibenzimid-amid	Dibenzimid-oxyd.

Das Dibenzimid-amid entspricht, wie man sieht, dem §. 2064 beschriebenen Dibenzoylamid; das Dibenzimid-oxyd und das aus ihm entstehende Benzimid-benzoat sind dem Benzoësäureanhydrid (§. 2038) analog:

$C_6H_5.C{=}O,\ -O$ / $C_6H_5.C{=}O$	$C_6H_5.C{=}NH,\ -O$ / $C_6H_5.C{=}O$	$C_6H_5.C{=}NH,\ -O$ / $C_6H_5.C{=}NH$
Benzoësäureanhydrid	Benzimidbenzoat	Dibenzimid-oxyd.

Während das Benzimidhydrat, wie eben erwähnt, unbekannt ist, sind diejenigen seiner Abkömmlinge, welche an Stelle von Wasserstoff Radicale enthalten, verhältnissmässig beständige Körper. Man kennt:

$C_6H_5.C{\lt}^{NH}_{OH}$	$C_6H_5.C{\lt}^{NH}_{O.C_4H_9}$	$C_6H_5.C{\lt}^{N.C_6H_5}_{O.C_6H_5}$	$C_6H_5.C{\lt}^{N}_{O}{\gt}C_6H_4$
Benzimidhydrat (unbekannt)	Benzimido-isobutyläther	Benzenyl-phenylimido-phenyläther.	sog. Benzenylamidophenol.

Für schwefelhaltige Substanzen gelten natürlich dieselben Betrachtungen, die eben für sauerstoffhaltige Verbindungen mitgetheilt worden sind. Die offenbar unbeständige, dem Benzimidhydrat entsprechende Schwefelverbindung, die dem Thiobenzamid, §. 2074, isomer wäre, hat nicht erhalten werden können, aber man kennt Körper, die sich von ihr durch Vertretung von Wasserstoff durch Radicale herleiten:

$C_6H_5.C{\lt}^{NH}_{SH}$	$C_6H_5.C{\lt}^{NH}_{S.C_2H_5}$	$C_6H_5.C{\lt}^{N}_{S}{\gt}C_6H_4$
(unbekannt)	Benzimido-thioäthyläther	sog. Benzenyl-amidobenzolsulfhydrat.

In ähnlicher Weise leiten sich von dem, wie oben schon erwähnt,

zwar darstellbaren, aber wenig beständigen Benzimid-amid durch Vertretung der Wasserstoffatome durch Radicale zahlreiche Abkömmlinge her, von welchen diejenigen, welche noch den Wasserstoff der Imidgruppe: NH, enthalten, eine relativ geringe Beständigkeit zeigen, indem sie, unter Abspaltung einer Ammoniakbase, Benzonitril erzeugen.

Dass für derartige Derivate Isomerieen möglich sind, ergiebt sich aus folgenden Formeln:

$$C_6H_5.C\begin{cases}NH\\NH.C_6H_5\end{cases}$$
Benzimido-phenylamid

isomer mit:

$$C_6H_5.C\begin{cases}N.C_6H_5\\NH_2\end{cases}$$
Benzenyl-phenylimido-amid (unbekannt).

$$C_6H_5.C\begin{cases}NH\\N(C_6H_5)_2\end{cases}$$
Benzimido-diphenylamid

isomer mit:

$$C_6H_5.C\begin{cases}N.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases}$$
Benzenyl-phenylimido-phenylamid.

Hierher gehören auch die dem sog. Benzenyl-amidophenol und dem sog. Benzenyl-amidobenzolsulfhydrat analog constituirten, als Anhydrobasen bezeichneten Verbindungen, die sich von dem Benzimidamid dadurch herleiten, dass zwei Wasserstoffatome, von welchen das eine der Imidgruppe, das andre der Amidgruppe zugehört, durch einen zweiwerthigen Rest, z. B. Phenylen, ersetzt sind:

$$C_6H_5.C\begin{cases}N\\NH\end{cases}>C_6H_4$$
Benzenyl-phenylenimidamid.

Es sind endlich noch diejenigen Benzenylverbindungen in Betracht zu ziehen, welche gleichzeitig die Amidgruppe und Chlor enthalten:

$$C_6H_5.C\begin{cases}NH_2\\OH\\Cl\end{cases}$$
Benzenylamido-chlorhydrin

$$C_6H_5.C\begin{cases}NH_2\\Cl\\Cl\end{cases}$$
Benzamidchlorid

$$C_6H_5.C\begin{cases}NH_2\\NH_2\\Cl\end{cases}$$
Benzenyl-diamido-chlorid. (unbekannt.)

Die beiden zuerst genannten Verbindungen sind dargestellt worden, aber sie sind sehr wenig untersucht. Die erstere kann, unter Austritt von Salzsäure und Wasser, das beständige Benzonitril erzeugen. Ein von ihr sich ableitender Isobutyläther kann nur noch Salzsäure abspalten, und liefert so den Isobutyläther des Benzimidhydrats:

$$C_6H_5.C\begin{cases}NH_2\\O.C_4H_9\\Cl\end{cases} - HCl = C_6H_5.C\begin{cases}NH\\O.C_4H_9\end{cases}.$$

Das Benzamidchlorid ist bis jetzt nur in Form eines Platindoppelchlorids erhalten worden; es hat nicht isolirt werden können, offenbar weil es allzuleicht Salzsäure abspaltet, um so zunächst Benzimidchlorid zu bilden, welches durch nochmalige Abspaltung von Salzsäure das beständige Benzonitril liefert:

$C_6H_5.C \begin{smallmatrix} NH_2 \\ Cl \\ Cl \end{smallmatrix}$	$C_6H_5.C \begin{smallmatrix} NH \\ Cl \end{smallmatrix}$	$C_6H_5.C{\equiv}N$
Benzamidchlorid	Benzimidchlorid	Benzonitril.

Von dem Benzamidchlorid leiten sich durch Vertretung der Wasserstoffatome durch Radicale zwei Kategorieen von Abkömmlingen ab; z. B.:

$C_6H_5.C \begin{smallmatrix} NH.C_6H_5 \\ Cl \\ Cl \end{smallmatrix}$	$C_6H_5.C \begin{smallmatrix} N(CH_3)_2 \\ Cl \\ Cl \end{smallmatrix}$
Benzenyl-phenylamidchlorid (unbekannt)	Benzenyl-dimethylamidchlorid.

Die zuletzt genannte Substanz scheint Beständigkeit zu zeigen. Die zuerst aufgeführte aber hat nicht festgehalten werden können; sie spaltet direct Salzsäure ab und liefert so das Benzenyl-phenylimidchlorid, ein Phenylderivat des oben erwähnten Benzimidchlorids:

$$C_6H_5.C \begin{smallmatrix} N.C_6H_5 \\ Cl \end{smallmatrix}$$

Benzenyl-phenylimidchlorid.

Jetzt kann kein Wasserstoff mehr eliminirt werden, und das Benzenyl-phenylimid-chlorid ist in der That so beständig, dass es destillirt werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden.

Dass das Endproduct vieler der im Vorhergehenden erwähnten auf Abspaltung von Salzsäure, Wasser oder Ammoniak beruhenden Zersetzungen, das Benzonitril: $C_6H_5.C{\equiv}N$, ein beständiger Körper ist, ist schon mehrfach erwähnt worden.

Im Vorhergehenden sind die wichtigsten der in die Gruppe der Benzenylverbindungen gehörigen Substanzen ausschliesslich vom Standpunkt ihrer genetischen Beziehungen und ihrer Beständigkeit aus besprochen worden, es bleibt der Specialbeschreibung der einzelnen Körper und Körpergruppen überlassen, Weiteres ergänzend hinzuzufügen.

Hier muss nur noch erwähnt werden, dass im Anschluss an das Benzonitril zwei mit ihm isomere Körper beschrieben sind, deren Constitution bis jetzt nicht ermittelt ist, das Benzo-isonitril (§. 2084) und das Kyaphenin (§. 2085).

Bildung der Benzenylverbindungen.

Von den Bildungsweisen der zahlreichen schon jetzt bekannten Benzenylverbindungen sind hier nur diejenigen kurz zu erwähnen, durch welche aus Benzoylverbindungen Benzenylverbindungen erzeugt, oder gegebene Benzenylverbindungen in andre Benzenylverbindungen umgewandelt werden können.

1) Manche Benzoylverbindungen liefern bei Behandlung mit Phosphorsuperchlorid, indem das Sauerstoffatom des Benzoyls durch zwei Chloratome vertreten wird, mehr oder weniger entsprechende Benzenylverbindungen. So erhält man beispielsweise aus Benzoylchlorid das Benzenylchlorid (§. 2071),

aus Benzamid und dessen Abkömmlingen Benzamidchloride (§. 2079), die freilich in der Regel unter Abspaltung von Salzsäure gleich weiter zersetzt werden.

2) Gewisse Benzoylverbindungen erzeugen bei Einwirkung von Schwefelphosphor, indem der Sauerstoff des Benzoyls geradezu durch Schwefel ersetzt wird, schwefelhaltige Substanzen, in welchen das Radical Thiobenzoyl angenommen werden kann. So sind namentlich aus Benzamid und seinen Abkömmlingen Thiobenzamide erhalten worden.

3) Viele Benzenylverbindungen erzeugen durch doppelten Austausch der mit dem Radical Benzenyl verbundenen Elemente oder Gruppen andre Benzenylverbindungen. Durch derartige Doppelzersetzung können aus dem Benzenylchlorid (§. 2071) der Benzenyl-triäthyläther und das Triacetat (§. 2072), die Dithiobenzoësäure (§. 2073) und auch einige Imido-amide (§. 2081) erhalten werden. Auch die Benzimidchloride (§. 2080) zeigen leicht doppelten Austausch und liefern bei Einwirkung auf Ammoniakbasen Imido-amide (§. 2081).

5) Benzenylderivate mit dichterer Bindung mehrwerthiger Atome, namentlich des Stickstoffs, sind, durch partielle Lösung der dichteren Bindung, der scheinbaren Addition fähig. Ein Verhalten, welches namentlich für das Benzonitril (§. 2083) vielfach beobachtet worden ist.

2071. Benzenylchlorid, Benzotrichlorid: $C_6H_5.CCl_3$. Wie bereits §. 1634 erörtert wurde, ist das Benzotrichlorid isomer mit den Trichlortoluolen, den Dichlorbenzylchloriden (§. 1982) und den Monochlor-benzylenchloriden (§. 2012). In Zusammensetzung und Eigenschaften entspricht es dem Chloroform. Es wurde 1848 von Schischkoff und Rösing[1]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylchlorid zuerst erhalten und von Limpricht[2]) näher untersucht. Aus Benzylenchlorid entsteht nach Cahours[3]) durch Behandeln mit Chlor dieselbe Substanz. Es kann jedenfalls auch durch Chloriren von Benzylchlorid gewonnen werden, und wird in der Technik durch Einwirkung von Chlor auf Toluol bereitet, wobei sich offenbar zuerst Benzylchlorid, dann Benzylenchlorid und schliesslich Benzotrichlorid bildet. In neuerer Zeit wurde das Benzotrichlorid in grossen Mengen zur Fabrication von Malachitgrün (vgl. §. 1996) verwendet.

Darstellung: Chlor wird so lange in siedendes Toluol eingeleitet, bis letzteres an Gewicht nicht mehr zunimmt. Nach dem Waschen mit Wasser und kohlensaurem Alkali wird es mit Potasche getrocknet und rectificirt (Beilstein und Kuhlberg[4]).

Eigenschaften. Das Benzotrichlorid bildet eine wasserhelle, das Licht stark brechende, bei 215° siedende Flüssigkeit, welche schwach an

---

[1]) Jahresb. 1858, 279.

[2]) Ann. Ch. (1865) **134**, 55; (1865) **135**, 80; (1866) **139**, 323.

[3]) Ibid. (1863) Suppl. **2**, 306.

[4]) Ibid. (1868) **146**, 330; vgl. Döbner und Stackmann, Berl. Ber. (1876) **9**, 1918.

der Luft raucht und bei 14° das spec. Gewicht 1,38 besitzt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Zersetzungen. Wird Benzotrichlorid mit Wasser auf 150° erhitzt oder mit Chromsäure oxydirt, so entsteht Benzoësäure. Alkohol liefert beim Erhitzen Benzoësäureäther; Natriumäthylat erzeugt den nachher zu beschreibenden Benzenyl-triäthyläther, essigsaures Silber das Benzenyltriacetat. Phenol bildet nach Döbner[1]) einen Körper: $C_{19}H_{14}O_2$, der im Anschluss an das Triphenylmethan beschrieben wird. Wird Benzotrichlorid und Phenol in Gegenwart von Zinkoxyd erhitzt, so entsteht, nach Döbner und Stackmann[2]), Benzoësäurephenyläther und Benzoylphenol. Ammoniak liefert bei 130° Salmiak, Benzoësäure, Benzamid und Benzonitril. Aus Anilin entsteht Benzenylphenylimido-phenylamid: $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup N.C_6H_5\\ \diagdown NH.C_6H_5\end{smallmatrix}$. Dimethylanilin wird nach O. Döbner[3]) in Gegenwart von Chlorzink in das Zinkdoppelsalz einer Base: $C_{23}H_{24}N_2$, übergeführt, welche als grüner Farbstoff (Malachitgrün) bekannt ist, im Grossen aber meist durch Oxydation des aus Dimethylanilin und Bittermandelöl[4]) entstehenden Tetramethyldiamido-triphenylmethans: $C_{23}H_{26}N_2$, dargestellt und im Anschluss an letzteren Körper beschrieben wird. Wird Benzotrichlorid mit 3 Theilen Schwefelsäure von 4,6 pct. Wassergehalt erhitzt, so entsteht nach Jenssen Benzoësäureanhydrid. Salpetersäure liefert nach Beilstein und Kuhlberg[5]) Metanitrobenzoësäure (§. 2118). Bei der Chlorirung von Benzotrichlorid im Sonnenlichte erhielt E. T. Smith[6]) einen Chlorkohlenstoff, der aus Chloroform krystallisirt nach Kampher riechende, bei 151—153° schmelzende Krystalle bildet, und dem er die Formel: $C_{21}Cl_{26}$, beilegt. Dieser in Wasser und Alkohol unlösliche Körper liefert bei der Reduction mit Zink und Schwefelsäure eine aus Alkohol in quadratischen bei 102° schmelzenden Krystallen anschiessende Substanz: $C_{21}Cl_{25}H$, die in Chloroform sehr leicht löslich ist. Mit Natriumamalgam entsteht bei der Reduction in Alkohol ein chlorhaltiges Oel und eine mit Wasserdampf flüchtige bei 127° schmelzende Säure. Mit feinzertheiltem Kupfer auf dem Wasserbad erwärmt, liefert das Benzotrichlorid unter sehr heftiger Reaction als Hauptproduct das bei 140° schmelzende Tolandichlorid: $C_{14}H_{10}Cl_2$ (Hanhardt[7]).

Von dem Benzotrichlorid leiten sich durch Doppelzersetzung zwei Derivate ab, die als Aether des in freiem Zustande nicht existenzfähigen Benzenylalkohols, oder der Orthobenzoësäure (Phenylorthoameisensäure) angesehen werden können (vgl. §. 1634).

---

[1]) Berl. Ber. (1879) **12**, 1462.
[2]) Ibid. (1876) **9**, 1918.
[3]) Ibid. (1878) **11**, 1236.
[4]) O. Fischer, Berl. Ber. (1878) **11**, 950.
[5]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Ch. (1868) **146**, 333.
[6]) Smith, Jahresbericht 1877, 420.
[7]) Berl. Ber. (1880) **13**, 209.

Benzenyl-triäthyläther, Orthobenzoësäureäther, Phenylortho-ameisensäureäther: $C_6H_5.C(OC_2H_5)_3$, entsteht auf analoge Weise wie der Ortho-ameisensäure-triäthyläther beim Behandeln von Benzotrichlorid in ätherischer Lösung mit Natriumäthylat. Er bildet nach Limpricht[1]) eine wasserhelle, dem Benzoëäther ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 220—225° siedet. 2072.

Benzenyl-triacetat: $C_6H_5.C(OC_2H_3O)_3$. Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von essigsaurem Silber auf Benzotrichlorid; sie kann als die dem eben besprochenen Aethyläther entsprechende Acetylverbindung angesehen werden; man könnte sie auch als eine additionelle Verbindung von Essigsäure-anhydrid mit Acetyl-benzoylanhydrid auffassen. Sie zerfällt leicht, wie es scheint unter Austritt von Essigsäureanhydrid; es entsteht eine krystallisirte Verbindung von der Zusammensetzung des Acetyl-benzoyl-anhydrids, die sich in der That in Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid umsetzt (Limpricht[1]).

Thiobenzoylverbindungen. 2073.

Es wurde oben erwähnt, dass in einigen Benzenylverbindungen das dem Benzoyl: $C_6H_5.CO$, analoge schwefelhaltige Radical Thiobenzoyl: $C_6H_5.CS$, angenommen werden kann. Die bis jetzt bekannten Verbindungen dieses Radicals entsprechen vollständig einigen der früher abgehandelten Benzoylverbindungen, namentlich der Benzoësäure, der Thiobenzoësäure und dem Benzamid und dessen Abkömmlingen:

$C_6H_5.CO.OH$	$C_6H_5.CO.SH$	$C_6H_5.CO.NH_2$
Benzoësäure	Thiobenzoësäure	Benzamid
$C_6H_5.CS.OH$	$C_6H_5.CS.SH$	$C_6H_5.CS.NH_2$
Thiobenzoylsäure	Dithiobenzoësäure	Thiobenzamid.

Thiobenzoylsäure: $C_7H_5S.OH = C_6H_5.CS.OH$. Diese mit der Thiobenzoësäure (§. 2044) isomere Säure wurde von Fleischer[2]) durch Oxydation des dem Benzaldehyd analogen Benzylensulfids: $C_6H_5.CSH$ (§. 2000) mittelst Salpetersäure erhalten. Sie ist von der gleichzeitig entstehenden Benzoësäure schwer zu trennen. Die freie Säure ist in heissem Wasser löslicher als Benzoësäure und fällt beim Erkalten als gelbliches, krystallinisches Pulver: $C_7H_6SO + {}^1/_2H_2O$, aus. Aus Weingeist, Aether oder Benzol krystallisirt sie in weissen, seideglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln.

Das Barytsalz: $(C_7H_5S.O)_2Ba + 4H_2O$, ist in Wasser leicht löslich, es bildet beim Verdunsten aus kleinen Warzen bestehende Rinden; durch Alkohol wird es als weisses, krystallinisches Pulver gefällt.

Dithiobenzoësäure: $C_7H_6S_2 = C_6H_5.CS.SH$. Engelhardt und Latschinoff[3]) beobachteten die Bildung des Bleisalzes dieser Säure bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Schwefelblei; sie bereiteten dann das Kalisalz,

[1]) Ann. Ch. (1865) **135**, 89.
[2]) Ibid. (1866) **140**, 236.
[3]) Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 455.

indem sie 1 Mol. Benzotrichlorid (§§. 1634 u. 2071) auf eine alkoholische Lösung von 2 Mol. Schwefelkalium einwirken liessen. Aus dem so bereiteten Product wird nach dem Entfernen des Chlorkaliums durch essigsaures Blei zunächst Schwefelblei gefällt, später das dithiobenzoësaure Blei als rother Niederschlag.

Die freie Dithiobenzoësäure wird aus der Lösung des Ammoniaksalzes durch Salzsäure als dunkelviolettes Oel gefällt; sie kann auch durch Erwärmen des Bleisalzes mit Salzsäure und Ausziehen mit Aether dargestellt werden. Sie löst sich in Aether mit carminrother Farbe, ist sehr unbeständig und scheint bei freiwilliger Oxydation ein Disulfid zu liefern.

Das Kali- und das Ammoniaksalz, durch Zersetzung des Bleisalzes mit den betreffenden Sulfiden dargestellt, sind in Wasser sehr löslich. Das Bleisalz, das Quecksilbersalz und das Silbersalz werden als rothe Niederschläge erhalten. Die beiden ersteren können aus heissem Alkohol oder Aether, und noch besser aus siedenden Theerkohlenwasserstoffen (Siedep. 122°—130°) umkrystallisirt werden; das Bleisalz bildet dann rothe Nadeln, das Quecksilbersalz goldgelbe Blättchen.

2074. Thioamide der Benzoësäure[1]).

Die Thioamide der Benzoësäure können zunächst aus den Amiden durch Erhitzen mit Schwefelphosphor dargestellt werden (A. W. Hofmann, Bernthsen) in analoger Weise wie die Sulfhydrate aus den Phenolen (Kekulé und Szuch §. 1904). Für das Thiobenzamid selbst ist die Darstellung aus dem entsprechenden Nitril (Benzonitril) durch Hinzufügen von Schwefelwasserstoff möglich (Cahours). Einfach substituirte Thiamide können nach Leo durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Amidchloride und Imidchloride des Benzenyls (§. 2078, 2079) erhalten werden:

$$1)\quad C_6H_5.C\begin{cases}Cl_2\\NHR\end{cases} + 2H_2S = C_6H_5.C\begin{cases}SH\\SH\\NHR\end{cases} + 2HCl.$$

$$C_6H_5.C\begin{cases}SH\\SH\\NHR\end{cases} = C_6H_5.C\begin{cases}S\\NHR\end{cases} + H_2S.$$

$$2)\quad C_6H_5.C\begin{cases}Cl\\NR\end{cases} + H_2S = C_6H_5.C\begin{cases}S\\NHR\end{cases} + HCl.$$

Thiamide mit mehreren Radicalen entstehen nach Bernthsen bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff auf Imido-amide (§. 2081):

$$C_6H_5.C\begin{cases}NR\\NR'R''\end{cases} + H_2S = C_6H_5.C\begin{cases}S\\NR'R''\end{cases} + NH_2R$$

$$C_6H_5.C\begin{cases}NR\\NR'R''\end{cases} + CS_2 = C_6H_5.C\begin{cases}S\\NR'R''\end{cases} + NCSR.$$

---

[1]) Cahours, Compt. rend. (1848) **27**, 239. A. W. Hofmann, Berl. Ber. (1868) **1**, 100; (1869) **2**, 645; (1878) **11**, 338 u. 504. Bernthsen, ibid. (1876) **9**, 434; (1877) **10**, 36, 1238; (1878) **11**, 503 u. 1756. Ann. Ch. (1877) **184**, 290; (1878) **192**, 29. Wallach und Leo, Berl. Ber. (1876) **9**, 1216; (1877) **10**, 2133.

Thiobenzamid (Benzothiamid): $C_6H_5.CS.NH_2 = C_6H_5.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\leqslant S}{\diagdown NH_2}$, (isomer mit Thioformanilid: $C_6H_5.NH.CSH$) wurde 1848 von Cahours[1]) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische, mit etwas Ammoniak versetzte Lösung von Benzonitril, Einkochen, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gewonnen. Es entsteht nach Bernthsen[2]) auch bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzenyl-phenylimido-amid oder auf Benzenylimido-diphenylamid (§. 2081).

Das Thiobenzamid bildet lange, schwefelgelbe, bei 117° schmelzende Nadeln.

Beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Wasser regenerirt es Benzonitril, während gleichzeitig Quecksilbersulfid entsteht.

Bei der Reduction mit Zink und Salzsäure wird das Thiobenzamid in Benzylamin (§. 1972) umgewandelt (Hofmann[3]), mit Natriumamalgam entstehen ausser andern Körpern: Benzothialdehyd (§. 2000), Benzaldehyd, Benzylamin, Benzonitril, Ammoniak und Schwefelwasserstoff (Bernthsen).

Setzt man der alkoholischen Lösung des Thiobenzamids Jod zu, so wird Schwefel ausgefällt. Wird nach beendigter Reaction vom Schwefel abfiltrirt und eingedampft, so scheiden sich weisse verfilzte Nadeln einer Schwefelverbindung: $C_{14}H_{18}N_2S$, aus, die aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden kann, bei 90° schmilzt und bei sehr hoher Temperatur unzersetzt destillirt. Aehnlich wie Jod, aber leicht unter Bildung weitergehender Umwandlungsproducte wirken auch Chlor, Brom und verdünnte Salpetersäure. Wird die namentlich Säuren gegenüber sehr beständige Schwefelverbindung in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure behandelt, so entweicht Schwefelwasserstoff und es entsteht eine nach der Formel: $C_{14}H_{14}N_2$, zusammengesetzte, bei 71° schmelzende Base, die aus den Lösungen ihrer Salze als krystallinisch erstarrendes Oel ausgefällt und auch in irisirenden Blättchen erhalten werden kann. Aus dem krystallisirbaren salzsauren Salz: $C_{14}H_{14}N_2.HCl$, entsteht ein ebenfalls krystallinisches Platinsalz: $(C_{14}H_{14}N_2.HCl).PtCl_4$. Das salpetersaure Salz krystallisirt schwer in sechsseitigen Tafeln, die Base ist isomer mit dem Aethenyldiphenyldiamin §. 1667. Es gelang nicht, diese Base durch Wasserstoffzufuhr in Benzylamin umzuwandeln (Hofmann[4]).

Selenbenzamid: $C_6H_5C\genfrac{}{}{0pt}{}{\leqslant Se}{\diagdown NH_2}$. Der Thiobenzoylsäure und der Dithiobenzoësäure entsprechende Selenverbindungen sind noch nicht bekannt, das dem Thiobenzamid analoge Selenbenzamid entsteht nach v. Dechend[5]) beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Benzonitril in

---

[1]) Compt. rend. (1848) **27**, 239; J. pr. Ch. (1848) **45**, 354.
[2]) Ann. Ch. (1878) **192**, 31.
[3]) Berl. Ber. (1868) **1**, 100; (1869) **2**, 645.
[4]) Berl. Ber. (1869) **2**, 645. Vergl. Wanstratt, ibid. (1873) **6**, 335. Bernthsen, Ann. Ch. (1877) **184**, 311.
[5]) Berl. Ber. (1874) **7**, 1273.

Alkohol. Es bildet lange glänzende goldgelbe Nadeln. Mit Jod liefert es unter Selenabscheidung einen der oben erwähnten Schwefelverbindung: $C_{14}H_{10}N_2S$, analogen Körper: $C_{14}H_{10}N_2Se$.

Thiobenzanilid: $C_{13}H_{11}NS = C_6H_5C{\lessgtr}^{S}_{NH.C_6H_5}$, entsteht nach Leo[1]) beim Einleiten von trocknem Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Benzenylphenylimidchlorid (§. 2079) in Benzol. Bernthsen[2]) erhielt es bei der Behandlung von Benzenylphenylimido-amid (§. 2081) oder Benzenylimidodiphenylamid mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff, ferner beim Erhitzen von Benzanilid mit dem halben Gewicht Schwefelphosphor, Ausziehen des erhaltenen rothbraunen Syrups mit Alkohol, Zusetzen von Natronlauge, Eingiessen in Wasser und Versetzen mit Salzsäure. Der nach dieser Methode, die sich am besten zur Darstellung des Thiobenzanilids eignet, erhaltene flockige, dunkelgelbe Niederschlag wird durch Umkrystallisiren leicht gereinigt.

Das Thiobenzanilid ist fast unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, auch, jedoch weniger leicht, in Petroleumäther löslich und krystallisirt in gelben, glänzenden, bei 97—98° schmelzenden Tafeln. Von verdünnter Kalilauge wird es leicht und ohne Veränderung unter Entfärbung gelöst und aus dieser Lösung von Säuren wieder unverändert abgeschieden. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge erfährt es ebenfalls keine Veränderung, wird es jedoch hiermit in Röhren auf 150° erhitzt, so entsteht Benzanilid; der letztere Körper entsteht auch beim Erwärmen mit trocknem rothem Bleioxyd. Salzsaures Anilin liefert Benzenyl-phenylimido-phenylamid. Wird das Thiobenzanilid mit verdünnter Salzsäure gekocht, so entsteht Benzoësäure und Schwefelwasserstoff, beim Erhitzen mit Schwefelwasserstoff bei 200° Anilin, mit alkoholischem Schwefelkalium auf 130—150° Dithiobenzoësäure. Eine alkoholische Lösung von Thiobenzanilid liefert mit Quecksilberchloridlösung oder Silberlösung weisse Niederschläge, von denen der mit dem ersten Reagens erhaltene beim Erhitzen unverändert bleibt, die Silberverbindung hingegen schwarz wird.

Wird Thiobenzanilid mit Zink und Salzsäure behandelt, so entweicht Schwefelwasserstoff, und es entsteht eine farblose Base. Bei der trocknen Destillation entsteht ein schwefelhaltiger, bei 112° schmelzender Körper: $C_{27}H_{20}N_2S_2$.

Thiobenzoyl-paratoluidid: $C_{14}H_{13}NS = C_6H_5.C{\lessgtr}^{S}_{NH[4]}\left.\begin{matrix}\\ CH_3[1]\end{matrix}\right\}C_6H_4$ wurde von Leo[3]) aus dem nicht isolirten, leicht zersetzlichen Imidchlorid des Benzoyl-paratoluidins (§. 2056) mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Es ist in Alkohol, Aether und Benzol löslich und krystallisirt in harten, glänzenden,

---

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 2133.

[2]) Ibid. (1878) **11**, 503; Ann. Ch. (1878) **192**, 31 und 33.

[3]) Berl. Ber. (1877) **10**, 2134.

schwefelgelben, bei 129° schmelzenden Krystallen. Von alkoholischer Jodlösung erfährt es ebenso wie das Thiobenzanilid keine Veränderung, auch von Natronlauge wird es unverändert gelöst. Mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung entsteht ein weisser, beständiger Niederschlag, bei der trocknen Destillation ein bei 120—122° schmelzender, schwefelhaltiger Körper.

Thiobenzoyl-diphenylamin: $C_{19}H_{15}NS = C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow S\\ \searrow N(C_6H_5)_2\end{matrix}$, entsteht nach Bernthsen[1]) beim Behandeln von Benzenyl-phenylimido-phenylamid (§. 2081) mit Schwefelwasserstoff bei 130—135° oder besser mit Schwefelkohlenstoff bei 130—140°. Es ist unlöslich in Wasser, besser in Alkohol, leicht in Benzol löslich und bildet derbe, durchsichtige, dunkelgelbe, bei 150—151° schmelzende Krystalle des asymmetrischen Systems. Es liefert in Alkohol mit Quecksilberchlorid einen weissen, mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag.

2075. Benzimidhydrat. Das dem Benzamid: $C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow NH_2\end{matrix}$, isomere Benzimidhydrat: $C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow NH\\ \searrow OH\end{matrix}$, ist nicht bekannt, aber man kennt ein ihm entsprechendes Anhydrid und einige seiner Abkömmlinge, die statt Wasserstoff Radicale enthalten und die man als Benzimidoäther bezeichnet.

Dibenzimid-oxyd: $\begin{matrix}C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow NH\\ \searrow\end{matrix}\\ \quad\quad\quad O\\ C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow\\ \searrow NH\end{matrix}\end{matrix}$, entsteht nach Pinner und Klein[2]) beim Eintragen eines Gemenges von gleichen Theilen Benzonitril und Benzol in kalte Schwefelsäure. Man lässt das Gemisch einige Zeit stehen, versetzt mit Wasser und entfernt zuerst etwas ausgefallenes Kyaphenin durch Filtration. Aus dem Filtrat wird das Dibenzimidoxyd mit Natronlauge niedergeschlagen.

Das Dibenzimidoxyd ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in farblosen, glänzenden, bei 106° schmelzenden Prismen. Es ist in Säuren löslich und liefert mit denselben unbeständige Salze. Wird es mit Salzsäure längere Zeit zusammengebracht oder mit derselben auf 70—80° erwärmt, so entsteht das in Alkohol leicht, in Wasser wenig lösliche

Benzimidobenzoat: $\begin{matrix}C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow NH\\ \searrow\end{matrix}\\ \quad\quad\quad O\\ C_6H_5.C\begin{matrix}\nearrow\\ \searrow O\end{matrix}\end{matrix}$, welches in glänzenden, weissen, bei 148°,5 schmelzenden Nadeln krystallisirt. Als eine dem Benzimidobenzoat analoge Verbindung kann das nachher zu erwähnende Benzimidoacetat:

---

[1]) Ann. Ch. (1878) **192**, 37.
[2]) Berl. Ber. (1878) **11**, 764.

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup O.C_2H_3O\\ \diagdown\!\!=NH\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5.C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown\end{matrix}\\ \quad O\\ CH_3.C\begin{matrix}\diagup\\ \diagdown O\end{matrix}\end{matrix}$$ aufgefasst werden.

Das Dibenzimidooxyd und das Benzimidobenzoat gehen beim längeren Kochen mit verdünnter Salzsäure in Benzoësäure über. Ihrer Constitution und ihrem Verhalten nach können sie als die Mittelglieder zwischen Benzoësäureanhydrid und Dibenzimido-imid (§. 2081) betrachtet werden.

$C_6H_5.C{=}O$ / $>O$ / $C_6H_5.C{=}O$	$C_6H_5.C{=}NH$ / $>O$ / $C_6H_5.C{=}O$	$C_6H_5.C{=}NH$ / $>O$ / $C_6H_5.C{=}NH$	$C_6H_5.C{=}NH$ / $>NH$ / $C_6H_5.C{=}NH$
Benzoësäure-anhydrid	Benzimido-benzoat	Dibenzimid-oxyd	Dibenzimido-imid.

Benzimido-isobutyläther: $C_6H_5.C\begin{matrix}=NH\\ -O.C_4H_9\end{matrix} = C_6H_5.C\begin{matrix}=NH\\ -O.CH_2.CH\begin{cases}CH_3\\ CH_3\end{cases}\end{matrix}$,

entsteht neben salzsaurem Benzimido-amid bei dem Behandeln des salzsauren Benzimido-isobutyläthers mit alkoholischem Ammoniak und bildet ein in Aether lösliches Oel. Er verhält sich wie eine Base und bildet mit Säuren Salze (Pinner und Klein [1]).

Die Salzsäureverbindung: $C_6H_5.C\begin{matrix}=NH\\ -O.C_4H_9\end{matrix}.HCl$, wird erhalten, wenn die aus Benzonitril, Isobutylalkohol und Salzsäure entstehende Verbindung: $C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ -O.C_4H_9.HCl\\ \diagdown Cl\end{matrix}$, über Natronhydrat getrocknet wird. Der salzsaure Benzimido-isobutyläther ist leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol. Er schmilzt bei 135° und zerlegt sich dabei in Benzamid und Isobutylchlorid. Mit Platinchlorid liefert er eine gelbe in Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche Platinverbindung: $(C_{11}H_{16}ClNO)_2PtCl_4$.

Die Schwefelsäureverbindung krystallisirt in langen biegsamen Nadeln. Der Benzimido-isobutyläther liefert mit Jodäthyl Kyaphenin, mit Essigsäureanhydrid Essigsäureisobutyläther und das nicht basische in Alkohol und Aether lösliche, in Wasser unlösliche Benzimidoacetat: $C_6H_5.C\begin{matrix}=NH\\ -O.C_2H_3O\end{matrix}$, das in langen, bei 116° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Während die Methode von Pinner und Klein (Einwirkung von Salzsäure auf alkoholische Nitrile) nur solche Benzimidoäther liefert, bei denen der Wasserstoff der Hydroxylgruppe des in freiem Zustand nicht existenzfähigen Imidoalkohols durch Radicale ersetzt ist, scheinen durch Einwirkung von Phenolen auf Imidchlorid Benzimidoäther zu entstehen, bei denen der Wasserstoff sowohl der Hydroxyl- als der Imidogruppe durch einwerthige Radicale ersetzt ist (Liebmann und Wallach [2]).

---

[1]) Berl. Ber. (1878) 11, 9.

[2]) Ibid. (1880) 13, 509.

Salzsaurer Benzenyl-phenylimido-phenyläther: $C_6H_5.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N.C_6H_5.HCl}{\diagdown O.C_6H_5}$. Ein Körper von dieser Constitution scheint in dem sehr unbeständigen Einwirkungsproduct von Phenol auf Benzanilid-imidchlorid vorzuliegen, wenn man die Reaction unter Ausschluss von Wasser sich vollenden lässt. Das smaragdgrüne Reactionsproduct wird mit trocknem Aether von wenig Benzanilid und Phenol befreit und im Exsiccator auf einem ungebrannten Porzellanteller abgesaugt. Die oben gegebene Constitutionsformel wird auch gestützt durch die Natur und die Mengenverhältnisse der beim Zerfallen des Imidäthers mit Wasser auftretenden Spaltungsproducte: salzsaures Benzenyl-phenylimido-phenylamid, salzsaures Anilin, Phenol und Benzoësäurephenyläther.

2076. Benzenyl-amidophenol: $C_6H_5.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N \diagdown}{\diagdown O \diagup}C_6H_4$. Diese Verbindung kann als Benzimidhydrat angesehen werden, in welchem zwei Wasserstoffatome, das aus dem Wasserrest und das der Imidgruppe, durch das zweiwerthige Phenylen ersetzt sind. Sie entsteht, nach Ladenburg[1]), wenn freies Ortho-amidophenol mit Benzoylchlorid behandelt wird, während salzsaures Ortho-amidophenol mit Benzoylchlorid das §. 2054 beschriebene Benzoylamidophenol erzeugt (Morse). Das Benzenyl-amidophenol wird auch bei der Destillation von Orthoamidophenol mit Phtalsäure erhalten. Es bildet farblose, glänzende, bei 103° schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol sind. Es siedet bei 314—317°. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure erfährt es keine Zersetzung, wird es jedoch mit conc. Salzsäure bis 150° erwärmt, so zerfällt es in Orthoamidophenol und Benzoësäure. — Mit Platinchlorid bildet das Benzenyl-amidophenol eine gelbe, in Alkohol und Aether beständige, von Wasser zersetzliche Platinverbindung: $(C_{13}H_9NO.HCl)_2PtCl_4$.

2077. Benzimido-sulfhydrat: $C_6H_5.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH}{\diagdown SH}$. Wie das Benzimidhydrat so hat auch das ihm analog constituirte, dem Thiobenzamid isomere Benzimidosulfhydrat bis jetzt nicht erhalten werden können, aber man kennt einige seiner Aether und ausserdem eine von ihm sich herleitende, dem Benzenyl-amidophenol entsprechende Verbindung, die als Benzenyl-amidobenzolsulfhydrat bezeichnet worden ist.

Benzimido-thioäthyläther: $C_6H_5.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH}{\diagdown S.C_2H_5}$, entsteht als salzsaures Salz beim Einleiten von Salzsäure in ein Gemenge von Benzonitril und Mercaptan oder als Jodid beim Erhitzen von Thiobenzamid mit Aethyljodid auf 100° (Bernthsen[2]). Durch Alkali wird aus diesen Salzen der Aether selbst abgeschieden. Er ist ein stark riechendes, in Wasser leicht lösliches Oel, welches leicht in Benzonitril und Mercaptan zerfällt.

---

[1]) Berl. Ber. (1876) **9**, 1526.
[2]) Ann. Ch. (1879) **197**, 348.

Das Chlorhydrat: $C_6H_5.C\langle^{NH.HCl}_{S.C_2H_5}$, bildet in Alkohol und Wasser leicht lösliche, bei 188° schmelzende dicke Prismen. Das Platinsalz krystallisirt in gelben Nadeln.

Die Jodwasserstoffverbindung krystallisirt in langen, bei 142° schmelzenden monosymmetrischen Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Benzimido-thioamyläther: $C_6H_5.C\langle^{NH}_{S.C_5H_{11}}$, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Das Chlorhydrat der Verbindung entsteht nach Pinner und Klein [1]) beim Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von Benzonitril und Amylmercaptan und bildet weisse Nadeln.

Benzimido-thiobenzyläther: $C_6H_5.C\langle^{NH}_{S.CH_2.C_6H_5}$, ist eine leicht zersetzliche Base, deren salzsaures Salz (weisse in Wasser und Alkohol lösliche, bei 181° schmelzende Tafeln) aus Thiobenzamid und Benzylchlorid oder aus Benzonitril, Benzylsulfhydrat und Salzsäure erhalten werden kann (Bernthsen [2]).

2078. Benzenyl-amidobenzolsulfhydrat [3]): $C_{13}H_9NS = C_6H_5.C\langle^{N}_{S}\rangle C_6H_4$, wurde von A. W. Hofmann durch mehrstündiges Kochen von 3 Th. Benzanilid mit 1 Th. Schwefel erhalten. Zur Reindarstellung wird das Reactionsproduct destillirt, das Destillat in Salzsäure gelöst und das Filtrat mit Alkali versetzt. Der Körper entsteht auch beim Behandeln von Amidobenzolsulfhydrat (wahrscheinlich Ortho-) oder von Phenylsenföl mit Benzoylchlorid oder Benzotrichlorid. Das Benzenyl-amidobenzolsulfhydrat ist in Aether, Schwefelkohlenstoff und Alkohol löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in langen, weissen, bei 115° schmelzenden Nadeln. Es siedet fast unzersetzt gegen 360°. Es riecht, namentlich beim Erwärmen, angenehm nach Theerosen und Geranien. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht es leicht in Benzoësäure und Amidobenzolsulfhydrat über, während es beim Kochen mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge oder auch beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° keine Veränderung erleidet.

In seinem Verhalten gegen Säuren schliesst sich der Körper den übrigen Anhydrobasen (§. 2082) an und besitzt einen schwach basischen Charakter. Von starken concentrirten Mineralsäuren wird er gelöst, aber durch Wasser, oder auch, wenn die Säure flüchtig ist, schon beim Eindampfen in Freiheit gesetzt. Die salzsaure Lösung der Base liefert mit Platinchlorid ein in langen Nadeln anschiessendes Platinsalz, mit Goldchlorid das feine Nadeln bildende Golddoppelsalz: $(C_{13}H_9NS.HCl)_2AuCl_3$.

---

[1]) Berl. Ber. (1878) **11**, 1825.
[2]) Ann. Ch. (1879) **197**, 350.
[3]) A. W. Hofmann, Berl. Ber. (1879) **12**, 2359; (1880) **13**, 17, 1223 u. 1225.

Benzenyl-amidchloride. 2079.

In den allgemeinen Betrachtungen über die Benzenylverbindungen (§. 2070) ist schon mitgetheilt worden, dass das Benzenylamidchlorid, also der Körper, der als Benzamid aufgefasst werden kann, dessen Sauerstoffatom durch zwei Chloratome vertreten ist:

$$C_6H_5.C\begin{matrix}=O \\ -NH_2\end{matrix} \qquad C_6H_5.C\begin{matrix}=Cl_2 \\ -NH_2\end{matrix}$$

Benzamid — Benzenyl-amidchlorid,

eine sehr wenig beständige Verbindung ist. In freiem Zustand hat diese Substanz nicht erhalten werden können, aber man hat die Existenz einer ihr zugehörigen Platinchlorid-verbindung beobachtet. Leitet man Salzsäure in Benzonitril, so findet nur schwache Absorption und keine Ausscheidung von Krystallen statt. Versetzt man aber eine mit Salzsäure gesättigte Lösung von Benzonitril in absolutem Alkohol oder Benzol mit Platinchlorid, so entsteht eine geringe Fällung, die sich beim Einleiten von Salzsäure, die nun mit Begierde verschluckt wird, bedeutend vermehrt. Das so erhaltene Platinsalz der Base: $C_6H_5.C\begin{matrix}-NH_2 \\ =Cl_2\end{matrix}$, ist jedoch nur in einer mit Salzsäure gesättigten Atmosphäre beständig und zerfällt leicht wieder in Benzonitril, Salzsäure und Platinchlorid (Pinner und Klein[1]).

Etwas beständiger scheint das entsprechende Benzenyl-amidobromid: $C_6H_5.C\begin{matrix}-NH_2 \\ =Br_2\end{matrix}$, zu sein, welches nach Engler[2]) aus Benzonitril und Bromwasserstoff entsteht und bei 70° schmelzende Krystalle bildet, die mit Wasser Benzamid und Bromwasserstoff liefern.

Henry[3]) will aus Jodwasserstoff und Benzonitril eine analoge Jodverbindung erhalten haben.

Benzenyl-amidchloride, in denen die Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Radicale vertreten sind, scheinen beständiger zu sein. Bis jetzt ist nur dargestellt worden das

Dimethyl-benzamidchlorid: $C_6H_5.C\begin{matrix}-N(CH_3)_2 \\ =Cl_2\end{matrix}$. Es entsteht, neben Kohlensäure, bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethylbenzamid (§. 2049) bei gewöhnlicher Temperatur und bildet weisse, sehr zerfliessliche, an der Luft rauchende, bei 36° schmelzende Krystalle, welche durch Wasser in Salzsäure und Dimethylbenzamid zerlegt werden (Hallmann[4]).

Auch sauerstoffhaltige Amidochloridverbindungen des Benzenyls sind dargestellt worden.

Benzenyl-amidochlorhydrin: $C_6H_5.C\begin{matrix}-NH_2 \\ -OH \\ -Cl\end{matrix}$, entsteht nach Des-

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1891.
[2]) Ann. Ch. (1869) **149**, 297.
[3]) Bull. soc. chim. (1867) [2] **7**, 85.
[4]) Berl. Ber. (1876) **9**, 846.

saignes [1]) beim Lösen von Benzamid in heisser conc. Salzsäure, und nach Pinner und Klein [2]) beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemenge von gleichen Molecülen Benzonitril und Wasser. Es bildet lange, weisse Prismen.

Der Isobutyläther desselben: $C_6H_5.C\begin{cases}NH_2\\O.C_4H_9\\Cl\end{cases}$, wird nach Pinner und Klein beim Einleiten von trockner Salzsäure in ein Gemenge von gleichen Molecülen Benzonitril und Isobutylalkohol als Chlorhydrat: $C_6H_5.C\begin{cases}NH_2.HCl\\O.C_4H_9\\Cl\end{cases}$, erzeugt, eine Verbindung, die sich in grossen glänzenden Krystallen abscheidet und sehr leicht zersetzlich ist. Sie raucht an feuchter Luft und setzt sich in Salmiak und Benzoësäure-isobutyläther um; beim Trocknen über Natronlauge verliert sie ein Mol. Salzsäure und geht in das salzsaure Salz des Benzimido-isobutyläthers über (§. 2076).

Hierher ist vielleicht auch das nach Laurent aus Brom und Benzamid entstehende Product: $C_6H_5.CO.NH_2.Br_2 = C_6H_5.C\begin{cases}NH_2\\OBr\\Br\end{cases}$, zu rechnen (§. 2046).

2080. **Benzenyl-imidchloride.**

Beständiger als die Benzenyl-amidchloride sind diejenigen Verbindungen, in denen nur 1 Chloratom und die Imidgruppe: NH, resp. NR′, wobei R′ ein Alkohol- oder Säureradical bedeutet, mit Benzenyl vereinigt sind, und welche hier als Benzenyl-imidchloride oder Benzimidchloride bezeichnet werden sollen.

Gerhardt [3]) nahm an, dass bei der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Benzamid nicht sogleich durch Wasserabspaltung Benzonitril entstehe: $C_6H_5.CO.NH_2 - H_2O = C_6H_5.CN$, sondern dass der Bildung von Benzonitril zuerst die einiger Zwischenproducte vorangehe, nämlich:

$$C_6H_5.C\begin{cases}NH_2\\O\end{cases} + PCl_5 = C_6H_5.C\begin{cases}NH_2\\Cl_2\end{cases} + POCl_3$$

$$C_6H_5.C\begin{cases}NH_2\\Cl_2\end{cases} = C_6H_5.C\begin{cases}NH\\Cl\end{cases} + HCl$$

$$C_6H_5.C\begin{cases}NH\\Cl\end{cases} = C_6H_5.C\equiv N + HCl.$$

Wenngleich diese Annahme Gerhardt's bei dem Benzamid selbst noch nicht durch den Versuch hat bestätigt werden können [4]), so unterliegt es doch keinem Zweifel, dass die Reaction nach obigen Gleichungen verlauft, da

[1]) Ann. Ch. (1852) **82**, 234.
[2]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1897.
[3]) Ann. Ch. (1858) **108**, 214.
[4]) Henke, Ann. Ch. (1858) **106**, 276; Berl. Ber. (1875) **8**, 307.

Gerhardt [1]), A. Wolkow [2]) und namentlich Wallach [3]) bei denjenigen Abkömmlingen des Benzamids und andrer Säureamide, welche an der Stelle von Wasserstoff Radicale enthalten, zu ganz entsprechenden Resultaten gekommen sind.

Darnach ergiebt sich, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide zuerst die Amidchloride: $R.C{<}^{NHR'}_{Cl_2}$, entstehen, welche durch Verlust von Salzsäure, oft schon bei gelindem Erwärmen, in die Imidchloride: $R.C{\lessgtr}^{NR'}_{Cl}$, übergehen. Aus diesen entstehen nun beim Erhitzen, wenn R' = H, mit Leichtigkeit Nitrile. Ist R' dagegen ein Alkohol- oder Säureradical, so sind die Imidchloride ziemlich beständig und können sogar zum Theil unverändert destillirt werden, zum Theil liefern sie chlorhaltige Basen.

Bei der Einwirkung von Ammoniak oder Aminen auf die Amidchloride und Imidchloride werden basische Körper nach folgenden Gleichungen erzeugt:

$$R.C{<}^{NHR'}_{Cl_2} + NH_2R'' = R.C{<}^{NHR'}_{NR''} + 2HCl$$

$$R.C{<}^{NR'}_{Cl} + NH_2R'' = R.C{<}^{NR'}_{NHR''} + HCl.$$

Derartige Basen werden als Imido-amide, oder nach Wallach's Vorschlag als Amidine bezeichnet (§. 2081).

Mit Wasser liefern die Amidchloride und die Imidchloride wieder Amide:

$$R.C{<}^{NHR'}_{Cl_2} + H_2O = R.C{<}^{NHR'}_{O} + 2HCl$$

$$R.C{<}^{NR'}_{Cl} + H_2O = R.C{<}^{NHR'}_{O} + HCl.$$

In analoger Weise wirkt Schwefelwasserstoff, nur liefert er die entsprechenden Thio-amide (Leo).

Benzenyl-phenylimidchlorid (Benzanilid-imidchlorid): $C_6H_5.C{<}^{N.C_6H_5}_{Cl.}$. Nach Gerhardt [4]) wirkt Fünffachchlorphosphor in der Kälte nicht auf Benzanilid ein, wird letzteres jedoch (12 Th.) mit Phosphorpentachlorid (13 Th.) schwach erwärmt, so entweicht Salzsäure, die Masse verflüssigt sich und es destillirt bei stärkerer Hitze Phosphoroxychlorid über. Ein Ueberschuss von Fünffachchlorphosphor kann leicht durch ein Stückchen Phosphor beseitigt werden. Wallach und Hoffmann [5]) destilliren das Reactionsproduct in luft-

---

[1]) Ann. Ch. (1858) **108**, 217.
[2]) Berl. Ber. (1870) **3**, 868; (1871) **4**, 933; (1872) **5**, **141**.
[3]) Ann. Ch. (1877) **184**, 1.
[4]) Ann. Ch. (1858) **108**, 217.
[5]) Ann. Ch. (1877) **184**, 79; Berl. Ber. (1875) **8**, 313.

verdünntem Raum und reinigen das zurückbleibende Benzanilid-imidchlorid durch Lösen in heissem trocknen Petroleumäther und Verjagen des Lösungsmittels durch einen trocknen Luftstrom. Die Bildung des Chlorids verläuft offenbar nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5.CO.NH.C_6H_5 + PCl_5 = C_6H_5.CCl_2.NH.C_6H_5 + POCl_3$$

$$C_6H_5.CCl_2.NH.C_6H_5 = C_6H_5.C{\lessgtr}^{N.C_6H_5}_{Cl} + HCl.$$

Das Benzenyl-phenylimidchlorid bildet grosse durchsichtige starkglänzende Krystallblätter, die bei 39—40° schmelzen. Es destillirt unzersetzt bei 310°. Beim Liegen an feuchter Luft, bei Zusatz von Wasser und Alkohol geht es in Benzanilid über.

Mit Anilin liefert es nach Gerhardt Benzenyl-phenylimido-phenylamid: $C_6H_5.C{\lessgtr}^{N.C_6H_5}_{NH.C_6H_5}$.

In die Gruppe der Benzenylimidchloride gehören auch noch einige complicirter zusammengesetzte Substanzen, die sich von den Amiden der Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe (§. 1909) herleiten und demnach an der Stelle des Wasserstoffs der Imidgruppe das Radical einer aromatischen Sulfosäure enthalten.

Benzenyl-benzolsulfimidchlorid: $C_6H_5.C{\lessgtr}^{N.SO_2.C_6H_5}_{Cl}$, entsteht nach Gerhardt[1]) aus Benzoyl-benzolsulfamid mit Fünffachchlorphosphor und bildet glänzende Blättchen, die nach A. Wolkow[2]) bei 73°,5, nach Wallach und Gossmann[3]) bei 79—80° schmelzen. Mit Ammoniak liefert es ein bei 135° schmelzendes Amidin: $C_6H_5.C{\lessgtr}^{N.SO_2.C_6H_5}_{NH_2}$ (Gerhardt), mit Anilin nach Wallach und Gossmann[3]): $C_6H_5.C{\lessgtr}^{N.SO_2.C_6H_5}_{NH.C_6H_5}$, und mit Paratoluidin eine ganz entsprechende Verbindung.

Benzenyl-toluolparasulfimidchlorid: $C_6H_5.C{\lessgtr}^{N.SO_2.C_6H_4.CH_3}_{Cl}$, wird nach Anna Wolkow[2]) aus Benzoyltoluolparasulfamid und Fünffachchlorphosphor erzeugt und krystallisirt aus Aether in sechsseitigen, bei 100° schmelzenden Prismen. Es wird durch Kochen mit Wasser oder schwachem Alkohol in das Amid zurückverwandelt, mit kohlensaurem Ammoniak liefert es das bei 114° schmelzende Amidin: $C_6H_5C{\lessgtr}^{N.SO_2.C_6H_4.CH_3}_{NH_2}$.

Benzenyl-nitrotoluolparasulfimidchlorid: $C_6H_5.C{\lessgtr}^{N.SO_2.C_6H_3(NO_2)CH_3}_{Cl}$, krystallisirt aus Aether in bei 125° schmelzenden Krystallen, welche durch Wasser und Weingeist zersetzt werden, es liefert mit kohlensaurem Ammoniak ein bei 122—123° schmelzendes Amidin (A. Wolkow).

---

[1]) Ann. Ch. (1858) **108**, 214.
[2]) Berl. Ber. (1872) **5**, 140.
[3]) Berl. Ber. (1878) **11**, 754.

Benzenyl-cymolsulfimidchlorid: $C_6H_5.C\langle^{N.SO_2.C_{10}H_{13}}_{Cl}$, ein dickflüssiges Oel, welches mit Ammoniak in ein bei 188° schmelzendes Amidin übergeht (A. Wolkow).

Benzenyl-imido-amide, Benzamidine. 2081.

Der einfachste Repräsentant der §. 2070 schon im allgemeinen besprochenen Benzenyl-imido-amide oder Benzamidine, wie diese Körper auf Wallach's Vorschlag genannt werden (Bernthsen gebraucht den Namen Amimide), ist das Benzamidin oder Benzenylimido-amid; eine Substanz, die als Benzamid aufgefasst werden kann, dessen Sauerstoffatom durch den zweiwerthigen Ammoniakrest Imid: NH, vertreten ist:

$$C_6H_5.C\langle^{O}_{NH_2} \qquad\qquad C_6H_5.C\langle^{NH}_{NH_2}$$

Benzamid — Benzamidin.

Von ihm leiten sich dann durch Vertretung der Wasserstoffatome durch Radicale und besonders durch Reste aromatischer Kohlenwasserstoffe zahlreiche complicirtere Amidine her, über die §. 2070 schon Einiges mitgetheilt wurde. Obwohl die Amidine erst in neuester Zeit zum Gegenstande systematischer Untersuchungen [1]) gemacht worden sind, so liegen doch schon seit lange zahlreiche Beobachtungen über einzelne Repräsentanten dieser Körpergruppe vor. Strecker [2]) erhielt 1857 durch Erhitzen von Acetamid mit Salzsäure das Aethenylamidin (Acetdiamin, §. 1286): $CH_3.C\langle^{NH}_{NH_2}$. 1858 gewann Gerhardt [3]) aus Anilin und Benzenyl-phenylimidchlorid das Benzenylamidin, welches dann von Limpricht 1865 [4]) aus Anilin und Benzotrichlorid und von A. W. Hofmann [5]) 1866 aus Benzanilid, Anilin und Phosphorchlorid erhalten wurde. Die Methode Hofmann's, Amidine aus Säureamid, Base und Phosphorchlorür darzustellen, ist eine allgemein gültige und häufig angewendet worden. Das Phosphorchlorür wirkt hierbei wasserentziehend, z. B.:

$$CH_3.C\langle^{O}_{NH.C_6H_5} + C_6H_5.NH_2 - H_2O = CH_3.C\langle^{N.C_6H_5}_{NH.C_6H_5}.$$

Analog der von Limpricht ausgeführten Reaction hatte Hofmann [6]) schon 1858 bei der Einwirkung von Anilin auf Chloroform das Methenyldiphenylamidin: $HC\langle^{N.C_6H_5}_{NH.C_6H_5}$, erhalten, welches nach Wichelhaus [7]) auch

---

[1]) Wallach, Ann. Ch. (1877) **184**, 1. Wallach und Gossmann, Berl. Ber. (1878) **11**, 753. Bernthsen, ibid. (1877) **10**, 1235 und 1238, (1878) **11**, 1756; Ann. Ch. (1878) **192**, 1. Pinner und Klein, Berl. Ber. (1878) **11**, 1825.

[2]) Ann. Ch. (1857) **103**, 325.

[3]) Ibid. (1858) **108**, 217.

[4]) Ibid. (1865) **135**, 82.

[5]) Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 165.

[6]) Jahresb. 1858, 243, 354.

[7]) Berl. Ber. (1869) **2**, 115.

beim Erhitzen von Anilin mit Orthoameisensäureäther, und nach Weith[1]) beim Erhitzen von Anilin mit Ameisensäure gebildet wird. Aus Essigsäure und Phenylen-diamin erhielt Ladenburg[2]) Aethenyl-phenylenamidin. Die Bildung der Amidine aus Nitrilen, oder Thio-amiden und aromatischen Ammoniakbasen ist von Wichelhaus[3]) und von Bernthsen studirt worden.

Zu den Abkömmlingen des Benzenyl-imido-amids, also in die Gruppe der Amidine, müssen auch die sog. Anhydrobasen gerechnet werden, eine eigenthümliche Klasse von Amidinen, die von Hobrecker[4]) entdeckt und später von Hübner[5]) näher studirt worden sind. Dieselben entstehen bei der Reduction von Nitroverbindungen benzoylirter Basen, und es scheint, als ob die Orthostellung der Nitrogruppe und Amidogruppe zur Bildung solcher Basen erforderlich sei.

Benzenyl-imido-amid, Benzamidin, Benzamimid[6]): $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$, entsteht als salzsaures Salz bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das salzsaure Salz des Benzimido-isobutyläthers (§. 2076) neben dem freien Aether und Kyaphenin (§. 2085). Die hieraus mit Natronlauge abgeschiedene freie Base bildet anfangs ein Oel und erstarrt dann zu einer bei 75—80° schmelzenden Krystallmasse.

Das Benzenyl-imidoamid verhält sich einestheils wie eine starke Base, die Ammoniak austreibt und mit Säuren Salze liefert, anderntheils bildet sie mit Silber eine leicht zersetzliche in Salpetersäure und Ammoniak lösliche Silberverbindung: $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow NH_2\\ \searrow NAg\end{smallmatrix}$, welche entsteht, wenn man das salzsaure Salz mit Silbernitrat versetzt. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt liefert das Benzenyl-imidoamid Ammoniak, Kyaphenin, Benzonitril und einen Körper von der Formel: $C_{14}H_{13}N_3$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht, unter Abspaltung von Ammoniak als Acetamid, das in langen, bei 108—109° schmelzenden Nadeln krystallisirende Dibenzenylimido-imid:

$$C_{14}H_{13}N_3 = \begin{matrix} C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow \end{smallmatrix} \\ \quad\quad\quad\; NH, \\ C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow \\ \searrow NH\end{smallmatrix}\end{matrix}$$

welches §. 2075 gelegentlich des Dibenzimidoxyds schon erwähnt wurde. Wird Benzenyl-imidoamid mit Jodäthyl auf 100° erhitzt, so entsteht das nicht krystallisirende jodwasserstoffsaure Salz eines Aethylabkömmlings des Benzamidins.

Benzenyl-äthylimido-amid, Aethylbenzamidin: $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow N.C_2H_5\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$.

---

1) Berl. Ber. (1876) 9, 458.
2) Ibid. (1875) 8, 677.
3) Ibid. (1870) 3, 4.
4) Ibid. (1872) 5, 920.
5) Ibid. (1873) 6, 1128; (1874) 7, 463, 1314; (1875) 8, 471.
6) Pinner und Klein, ibid. (1877) 10, 1889; 11, 9.

Die Bildung des jodwasserstoffsauren Salzes dieser Base ist eben angegeben worden.

Das Platindoppelsalz derselben: $\left[C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow N.C_2H_5\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}.HCl\right]_2PtCl_4$, bildet dicke, bei 150° schmelzende Prismen (Pinner und Klein[1]).

Benzenyl-phenylimido-amid, Benzenyl-phenylamimid: $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow N.C_6H_5\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$, wurde von Bernthsen[2]) beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Thiobenzamid am Rückflusskühler besser mit Benzonitril bei 220—240° erhalten. Von dem gleichzeitig gebildeten salzsauren Benzenyl-phenylimido-phenylamid wird das so erhaltene salzsaure Benzenyl-phenylimido-amid durch Ausziehen mit kaltem Wasser befreit, worin die letztere Verbindung leicht löslich ist. Die freie Base, aus dem Chlorhydrat mit Ammoniak abgeschieden, ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 111—112°. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt sie theilweise in kleinen baumförmig gruppirten Nädelchen, theilweise zerfällt sie in Benzonitril und Anilin. Die Salze des Benzenyl-phenylimido-amids, mit Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure oder Oxalsäure, sind leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löslich.

Das Pikrat ist ein in Alkohol und Aether leicht, in Wasser wenig löslicher Syrup.

Wird das Benzenyl-phenylimido-amid mit salzsaurem Anilin erhitzt, so geht es in Benzenyl-phenylimido-phenylamid über, mit Schwefelwasserstoff liefert es Thiobenzamid, Anilin, Thiobenzanilid und Ammoniak, mit Schwefelkohlenstoff Thiobenzanilid und das rhodanwasserstoffsaure Salz des angewandten Benzenyl-phenylimido-amids.

Benzenyl-phenylimido-phenylamid, Benzenyl-diphenylamidin[3]): $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow N.C_6H_5\\ \searrow NH.C_6H_5\end{smallmatrix}$. Das Benzenyl-diphenylamidin wurde schon 1858 von Gerhardt bei der Einwirkung von Anilin auf Benzenyl-phenylimidchlorid erhalten. Limpricht stellte es 1865 aus Anilin und Benzotrichlorid dar, A. W. Hofmann 1866 aus Benzanilid, Anilin und Phosphorchlorür und bezeichnete es als Benzyldiphenylamin. Von Bernthsen wurde es 1877 durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Thiobenzamid, Benzonitril oder Benzenylphenylamidin erhalten, von Leo aus salzsaurem Anilin und Thiobenzanilid. Wird das nach den letzten Methoden erhaltene Rohproduct mit Aether und dann mit kaltem Wasser gewaschen, so bleibt das Chlorhydrat des Benzenyl-

[1]) Berl. Ber. (1878) **11**, 7.

[2]) Ann. Ch. (1877) **184**, 349; (1878) **192**, 31.

[3]) Gerhardt, ibid. (1865) **108**, 219; vergl. auch Wallach und Hoffmann, ibid. (1877) **184**, 83; Limpricht, ibid. (1866) **135**, 82; A. W. Hofmann, Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 165; Bernthsen, Ann. Ch. (1877) **184**, 349, 352 und 353; (1878) **192**, 34.

phenylimido-phenylamids im Rückstand; durch Lösen in viel Wasser und Zusatz von Ammoniak wird die Base abgeschieden.

Eigenschaften. Das Benzenyl-phenylimido-phenylamid ist in Alkohol, Aether und Benzol löslich und wird am besten aus letzterem durch Umkrystallisiren gereinigt. Es bildet farblose, bei 144° schmelzende Nadeln. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol geht es in Benzanilid über. Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff führt es bei 130—140° in Thiobenzanilid, Phenylsenföl und Diphenylsulfoharnstoff über.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, die in Aether unlöslich sind.

Benzenylimido-diphenylamid, Iso-benzenyl-diphenylamidin [1]): $C_6H_5.C{\lt}^{NH}_{N(C_6H_5)_2}$. Diese mit der eben beschriebenen Substanz isomere Verbindung entsteht nach Bernthsen bei mehrtägigem Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Diphenylamin (§. 1709) auf 180—190°. Um die Base aus dem Rohproduct abzuscheiden, wird dasselbe in Wasser gelöst. Zur Entfernung färbender Substanzen wird sodann das Filtrat mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt und mit Ammoniak versetzt, wodurch die Base niedergeschlagen wird. Dieselbe reagirt stark alkalisch, sie ist in Benzol, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt in Prismen oder Tafeln, die bei 112° schmelzen.

Das salzsaure Salz ist leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löslich und schmilzt bei 223° unter Zersetzung. Das Nitrat (Schmp. 213–215°) und das Rhodanat (Schmp. 203°) bilden in Alkohol, Benzol und Wasser schwer lösliche Prismen.

Das Iso-benzenyl-diphenylamidin unterscheidet sich in seinem Verhalten sehr wesentlich von dem isomeren Benzenyl-diphenylamidin.

Beim Erhitzen für sich liefert es Benzonitril und Diphenylamin, mit Wasser erzeugt es bei 180° Benzoyl-diphenylamin, mit Schwefelwasserstoff Thiobenzamid und Diphenylamin oder Thiobenzoyl-diphenylamin und Ammoniak, mit Schwefelkohlenstoff Thiobenzoyl-diphenylamin und Sulfocyanwasserstoffsäure. Jodmethyl liefert:

Benzenyl-methylimido-diphenylamid: $C_6H_5.C{\lt}^{N.(CH_3)}_{N(C_6H_5)_2}$.

Benzenyl-paratolylimido-amid, Benzenyl-paratolylamidin [2]): $C_6H_5.C{\lt}^{N.C_6H_4.CH_3}_{NH_2}$, entsteht als Chlorhydrat beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Paratoluidin neben salzsaurem Benzenyl-diparatolylamidin und wird von letzterem durch Behandeln mit kaltem Wasser getrennt. Die mit Ammoniak aus dem Chlorhydrat abgeschiedene Base ist schwer

[1]) Ann. Ch. (1878) **192**, 4.
[2]) Bernthsen, Ann. Ch. (1877) **184**, 355.

in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 99—100°. Sie bildet mit Säuren meist krystallisirbare Salze, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Das Nitrat und das Oxalat bilden Nadeln.

Benzenyl-ditolylamidin[1]): $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup N.C_6H_4.CH_3 \\ \diagdown NHC_6H_4.CH_3\end{smallmatrix}$, entsteht neben der Monobase beim Erhitzen von Benzonitril mit salzsaurem Paratoluidin und bildet dicke, bei 131° schmelzende Prismen. Die Base ist einsäurig; das salzsaure Salz und das Acetat sind schwer in Wasser und Aether, leicht in Alkohol löslich.

Aus den Benzenyl-sulfo-imidchloriden: $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup N.SO_2R \\ \diagdown Cl\end{smallmatrix}$, (§. 2080) sind mit Ammoniak oder Aminen von Gerhardt[2]), Anna Wolkow[3]), Wallach und Gossmann[4]) einige Amidine erhalten worden.

Benzenyl-benzolsulfimido-amid: $C_6H_5C\begin{smallmatrix}\diagup N.SO_2.C_6H_5 \\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$, Schmp. 135°.

Benzenyl-toluolparasulfimido-amid: $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup N.SO_2.C_6H_4.CH_3 \\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$, Schmp. 114°, ist unlöslich in Wasser und Ammoniak, löslich in Alkohol und krystallisirt in Blättchen.

Benzenyl-nitrotoluolparasulfimido-amid: $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup N.SO_2\,C_6H_3(NO_2).CH_3 \\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$, gelbe, bei 122—123° schmelzende Blättchen, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich.

Benzenyl-benzolsulfimido-phenylamid: $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup N.SO_2.C_6H_5 \\ \diagdown NH.C_6H_5\end{smallmatrix}$, Schmp. 138—139°, liefert bei der Destillation Diphenylamin.

Benzenyl-benzolsulfimido-paratolylamid: $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup N.SO_2.C_6H_5 \\ \diagdown NH.C_6H_4.CH_3\end{smallmatrix}$, Schmp. 145—146°.

Anhydrobasen. 2082.

Die von Hübner als Anhydrobasen bezeichneten Substanzen sind bis zu einem gewissen Grad dem Benzenyl-amidophenol (§. 2076) und dem Benzenyl-amidobenzolsulfhydrat (§. 2078) analog:

$C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown O \diagup\end{smallmatrix}C_6H_4$	$C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown S \diagup\end{smallmatrix}C_6H_4$	$C_6H_5\begin{smallmatrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{smallmatrix}C_6H_4$
Benzenyl-amidophenol	Benzenyl-amidobenzol-sulfhydrat	Benzenyl-phenylenimido-amid.

Sie können als Benzenyl-imido-amid (Benz-amidin) angesehen werden, in welchem zwei Wasserstoffatome durch zweiwerthige Reste ersetzt sind.

Benzenyl-phenylen-imido-amid, Phenylen-benzamidin:

---

[1]) Bernthsen, Ann. Ch. (1877) **184**, 357.
[2]) Gerhardt, Ann. Ch. (1858) **108**, 214.
[3]) Anna Wolkow, Berl. Ber. (1870) **3**, 868; (1872) **5**, 140.
[4]) Wallach und Gossmann, ibid. (1878) **11**, 754.

$C_{13}H_{10}N_2 = C_6H_5.C{<}^{N}_{NH}{>}C_6H_4$, wird nach Hübner und Retschy[1]) sowie nach Stöver[2]) bei der Reduction von Benzoyl-ortho-nitranilin (§. 2052) erzeugt. Dabei wird zunächst das Benzoyl-orthonitranilin zu Benzoyl-orthodiamido-benzol (Benzoyl-orthoamido-anilin) reducirt, welches direct die beiden Wasserstoffatome der Amidgruppe: NH_2, mit dem Sauerstoff des Benzoyls in Form von Wasser eliminirt und so eine entsprechend constituirte Benzenylverbindung, das Benzenyl-phenylenamidin, liefert:

$C_6H_4\begin{cases}[1]NH.CO.C_6H_5\\ [2]NO_2\end{cases}$ Benzoyl-o-Nitranilid

$C_6H_4\begin{cases}[1]NH.CO.C_6H_5\\ [2]NH_2\end{cases}$ Benzoyl-o-Amidoanilid

$C_6H_4\begin{cases}[1]NH\\ [2]N\end{cases}{>}C.C_6H_5$ Benzenyl-phenylenamidin.

Die Base bildet, aus den Lösungen ihrer Salze mit Ammoniak abgeschieden, farblose kurze Nadeln. In Wasser ist sie fast unlöslich, wenig löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol, aus der alkoholischen Lösung wird sie in glänzenden, durchsichtigen, rhombischen Tafeln erhalten, die bei 240° schmelzen.

Das Chlorhydrat krystallisirt in farblosen Nadeln, die leicht durch Wasser zersetzt werden. Das Zinndoppelsalz und das Platindoppelsalz bilden ebenfalls Nadeln, ebenso das Nitrat und das Sulfat.

Von Benzoylchlorid wird die Base bei 250° nicht verändert. Beim Erhitzen mit Jodäthyl[3]) liefert sie jodwasserstoffsaures Benzenyl-phenylenäthylamidin: $C_{15}H_{13}N_2J$, und das in braunen Blättchen oder Nadeln krystallisirende bei 154—155° schmelzende Benzenyl-phenylendiäthylamidonium-trijodid: $C_{17}H_{19}N_2J_3$. Letzteres geht beim Kochen mit alkoholischer Bleilösung, durch Verlust von zwei Jodatomen, in das in Wasser lösliche Benzenyl-phenylen-diäthyl-amidoniumjodid: $C_{17}H_{19}N_2J$, über, aus dem mit Alkalien eine Ammoniumbase, das Benzenyl-phenylen-diäthylamidoniumhydrat: $C_{17}H_{19}N_2.OH$, erhalten werden kann; dieselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und geht mit Säuren Verbindungen ein. Ganz analoge Substanzen sind aus Benzenyl-phenylenamidin und Jodamyl[4]) erhalten worden. Das amylhaltige Trijodid krystallisirt in bei 112° schmelzenden Tafeln. Die Constitution dieser Verbindungen ergiebt sich aus folgenden Formeln:

$C_6H_5.C{\ll}^{N}_{N}{>}C_6H_4$, N—H

$C_6H_5.C{\ll}^{N}_{N}{>}C_6H_4$, N—$C_2H_5.HJ$

$C_6H_5.C{\ll}^{N}_{N}{>}C_6H_4$, N—$C_2H_5.C_2H_5J$.

Substitutionsproducte des Benzenyl-phenylen-imido-amids.

Ein Benzenyl-bromphenylen-amidin: $C_6H_5.C{<}^{N}_{NH}{>}C_6H_3Br$,

[1]) Berl. Ber. (1873) **6**, 798, 1128.

[2]) Ibid. (1874) **7**, 463, 1315.

[3]) Sennewald, ibid. (1876) **9**, 775. Hübner und Simon, ibid. (1879) **12**, 1342.

[4]) Sennewald, ibid. (1876) **9**, 775. Hübner und Pichler, ibid. (1877) **10**, 1720. Hübner und Simon, ibid. (1879) **12**, 1343.

Schmp. 200°, ist von Meinecke und von Johnson[1]) durch Behandeln des bei 137° schmelzenden Benzoyl-parabrom-orthonitranilins (§. 2052) mit Zinn und Salzsäure erhalten worden. Es bildet in Wasser schwer lösliche Salze.

Ein Benzenyl-nitrophenylen-amidin[2]): $C_6H_5.C\langle{}^{N}_{NH}\rangle C_6H_3.NO_2$, wird aus dem Benzenyl-phenylenamidin mit Salpetersäure dargestellt. Es ist schwer in Wasser, Aether und Chloroform, besser in Alkohol und Eisessig löslich und krystallisirt in bei 196° schmelzenden Nadeln. Es besitzt noch schwach basische Eigenschaften und bildet mit starken Säuren Salze, welche bei gelindem Erwärmen zersetzt werden. Von Zinn und Salzsäure wird es zu einem Amidoderivat: $C_6H_5.C\langle{}^{N}_{NH}\rangle C_6H_3.NH_2$, reducirt, welches aus Alkohol in dichten weissen, bei 245° schmelzenden Krystallen erhalten wird und eine zweisäurige Base ist.

Das in Wasser schwer lösliche Sulfat: $C_{13}H_9NH_2.N_2.H_2SO_4 + 2H_2O$, krystallisirt in Nadeln, das Chlorhydrat bildet Blättchen, das Nitrat Nadeln.

Benzenyl-toluylenamidin: $C_6H_5.C\langle{}^{N}_{NH}\rangle C_6H_3.CH_3$, entsteht nach Kelbe[3]) bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Benzoyl-nitroparatoluidin (Schmp. 143°), nach Ladenburg und Rügheimer[4]) beim Erhitzen von Toluylendiamin mit Acetophenon. Es bildet kleine, farblose, bei 240° schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Kalilauge sind. Bei 250° wird es weder durch Kali noch durch Salzsäure zerlegt; mit Benzoylchlorid liefert es keine Verbindung.

Das Benzenyl-toluylenamidin ist eine einsäurige Base und liefert mit Säuren zersetzliche Salze, die meist in Nadeln krystallisiren. Das Sulfat und das Chlorhydrat sind in Wasser schwer löslich.

Ein Amidoderivat des Benzenyl-toluylenamidins: $C_6H_5.C\langle{}^{N}_{NH}\rangle C_6H_2\begin{cases}NH_2\\CH_3\end{cases}$, entsteht nach Kelbe[5]) bei der Reduction des bei 137—139° schmelzenden Benzoyl-amidonitro-paratoluidins (§. 2053) mit Zinn und Salzsäure. Die so erhaltene Base ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt in bei 182—183° schmelzenden Nadeln.

Das Sulfat: $C_{14}H_{13}N_3.H_2SO_4 + H_2O$, bildet Nadeln, das Chlorhydrat krystallisirt in Blättchen, das Nitrat und das Oxalat in Nadeln.

Benzenyl-xyluylenamidin: $C_6H_5.C\langle{}^{N}_{NH}\rangle C_6H_2.(CH_3)_2$, entsteht bei der Reduction von Benzoyl-α-xylidin (Schmp. 184°,5) mit Zinn und

---

[1]) Meinecke, Berl. Ber. (1875) 8, 564; Johnson, (1877) **10**, 1710.
[2]) Stöver, Berl. Ber. (1874) 7, 1316.
[3]) Stöver, ibid. (1875) 8, 876; vergl. O. Wallach, ibid. (1875) 8, 1577. Carl Meyer, Inauguraldiss. Hannover 1878.
[4]) Berl. Ber. (1879) **12**, 951.
[5]) Kelbe, Berl. Ber. (1875) 8, 877.

Salzsäure. Die freie Base krystallisirt aus Alkohol in bei 195° schmelzenden Nadeln. Sie enthält noch $1H_2O$ und besitzt daher vielleicht die Constitution:

$$C_6H_5.C\begin{cases}OH\\ NH\\ NH\end{cases}\!\!\!>C_6H_2(CH_3)_2.$$

Sie bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze (Boyes[1]).

2083. Benzonitril, Phenylcyanid: $C_7H_5N=C_6H_5.CN$. Von Fehling 1844 durch trockne Destillation von benzoësaurem Ammoniak zuerst erhalten. Es entsteht zunächst aus benzoësaurem Ammoniak und leichter noch aus Benzamid durch Austritt von Wasser[2]):

benzoës. Ammoniak: $C_6H_5.CO_2H.H_3N - 2H_2O = C_6H_5.CN$
Benzamid . . . : $C_6H_5.CO.NH_2 - H_2O = C_6H_5.CN$

Das benzoësaure Ammoniak erleidet diese Zersetzung zum Theil schon bei der Destillation (Fehling), vollständiger beim Ueberleiten der Dämpfe über glühenden Baryt (Laurent und Chancel). Das Benzamid giebt reichliche Mengen von Benzonitril, wenn es mit Phosphorsäureanhydrid (Hofmann und Buckton), mit Phosphorpentasulfid (Henry), mit Phosphorsuperchlorid (Cahours, Gerhardt, Limpricht und v. Uslar), mit Benzoylchlorid (Socoloff), mit Benzoësäureanhydrid (Gerhardt und Chiozza), oder auch mit benzoësaurem Kali (Kekulé) destillirt wird, oder wenn Toluolsulfosäurechlorid, Sulfocarbonylchlorid oder Kohlenoxychlorid auf es einwirkt. Auch die Hippursäure (§. 2060) liefert bei Destillation für sich (Limpricht und v. Uslar) oder bei Destillation mit Chlorzink (Gössmann) Benzonitril.

Das Benzonitril entsteht ferner bei Einwirkung mancher Benzoylverbindungen auf Bromcyan, cyansaures Kali oder sulfocyansaures Kali[3]). So liefert benzoësaures Kali mit Bromcyan Benzonitril (Cahours); Benzoylchlorid und Benzoësäure-anhydrid erzeugen Benzonitril, wenn sie mit cyansaurem oder sulfocyansaurem Kali destillirt werden (Schiff); selbst die Benzoësäure giebt bei Destillation mit Sulfocyankalium oder Rhodanammonium reichliche Mengen von Benzonitril (Letts). Ausserdem wird bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Oxamid Benzonitril gebildet (Chiozza), ferner beim Erhitzen von Benzoylchlorid und Cyanamid (Galich).

Dass das mit dem Benzonitril isomere Benzo-isonitril beim Erhitzen auf 200—220° in Benzonitril übergeht, ist von Weith[4]) gezeigt worden.

[1]) Boyes, Berl. Ber. (1877) **10**, 1711.
[2]) Fehling, Ann. Ch. (1844) **49**, 91. Laurent und Chancel, Jahresb. 1849, 327. Hofmann und Buckton, Ann. Ch. (1856) **100**, 155. Henry, Berl. Ber. (1869) **2**, 307. Kekulé, Berl. Ber. (1873) **6**, 113. Limpricht und v. Uslar, Ann. Ch. (1853) **88**, 133. Gössmann, ibid. (1856) **100**, 69. Wöhler, Ann. Ch. (1878) **192**, 362. Anschütz und G. Schultz, ibid. (1878) **196**, 48.
[3]) Cahours, Ann. chim. phys. (1858) [3] **52**, 200. Schiff, Jahrb. 1856, 465; 1857, 450; Ann. Ch. (1856) **99**, 117; (1857) **101**, 93. Letts, Berl. Ber. (1872) **5**, 673 Kekulé, ibid. (1873) **6**, 113.
[4]) Berl. Ber. (1873) **6**, 212.

Nicht unbeträchtliche Mengen (25 pct.) an Benzonitril werden gebildet, wenn, nach Nietzki [1]), Dimethylanilin durch ein schwach rothglühendes mit Glasstücken gefülltes Rohr geleitet wird, neben wenig Benzol, Carbazol: $C_{12}H_9N$, Ammoniak und Blausäure.

Von synthetischen Bildungsweisen des Benzonitrils sind folgende zu erwähnen.

Benzol liefert mit Chlorcyan in Gegenwart von Aluminiumchlorid Benzonitril: $C_6H_6 + CNCl = C_6H_5.CN + HCl$ (Friedel und Crafts [2]). Schelnberger [3]) erhielt geringe Mengen von Benzonitril beim Erhitzen von Benzol mit Cyanquecksilber, eine bessere Ausbeute beim Durchleiten von Benzol und Cyan durch eine glühende Röhre, ferner beim Leiten von Chlor- oder Brombenzoldampf über erhitztes trocknes Blutlaugensalz, oder beim Erhitzen von Chlorbenzol oder Brombenzol mit Blutlaugensalz auf 400° (20 — 22 pct. Ausbeute); beim Erhitzen von Jodbenzol mit Cyansilber erhielt er 26,8 pct. Benzonitril; geringere Ausbeuten lieferten Chlorbenzol und Brombenzol mit Cyankalium, Cyanblei (6 pct.) und Cyansilber (6 pct.).

Benzolsulfosaures Kali erzeugt bei Destillation mit Cyankalium viel Benzonitril (Merz [4]).

$$C_6H_5.SO_3K + CNK = C_6H_5.CN + SO_3K_2.$$

Wird Phenylsenföl mit Kupferpulver am Rückflusskühler im Oelbad erhitzt, so entsteht, wohl durch Umwandlung des zunächst gebildeten Benzoisonitrils (vergl. §. 2081), Benzonitril.

$$C_6H_5.N.CS + Cu = C_6H_5.CN + CuS.$$

Auch aus Sulfocarbanilid entsteht beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd Benzonitril (Oppenheim). Destillirt man Oxalsäure (1 Mol.) mit Anilin (1 Mol.) bei möglichst hoher Temperatur, so entsteht neben Formanilid, Carbanilid, Diphenylamin und Blausäure auch Benzonitril; Hofmann nimmt an, das Benzonitril bilde sich nur zum Theil direct bei der Destillation, der grössere Theil werde erst beim Kochen des Rohproducts mit starker Salzsäure aus Formanilid gebildet:

$$C_6H_5.NH.COH = C_6H_5.CN + H_2O.$$

Bei dieser Zersetzung des oxalsauren Anilins sollte zunächst Benzo-isonitril gebildet werden (§. 2084), welches dann in Benzonitril übergehen müsste.

Nach Scrugham soll Phosphorsäure-phenyläther beim Erhitzen mit Cyankalium Benzonitril erzeugen. Die Angabe von Dusart und Bardy, das phenolsulfosaure Kali gebe bei Destillation mit Cyankalium Benzonitril, steht im Wider-

---

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 474.

[2]) Ibid. (1879) **12**, 289.

[3]) Ibid. (1877) **10**, 746.

[4]) Merz, Jahresb. 1868, 641. Berl. Ber. (1868) **1**, 102. Weith, ibid. (1873) **6**, 210. Oppenheim, ibid. (1873) **6**, 1392. Hofmann, Ann. Ch. (1867) **142**, 125. Scrugham, ibid. (1854) **92**, 318. Dusart und Bardy, Compt. rend. (1871) **73**, 1278. Hofmann, Ann. Ch. (1850) **74**, 32. Girard und de Laire, Compt. rend. (1872) **74**, 1254.

spruch mit älteren Versuchen von Hofmann und wurde auch von Girard und de Laire nicht bestätigt.

Darstellung. Zur Darstellung des Benzonitrils kann man, nach Hofmann und Buckton's Vorschrift, Benzamid mit Phosphorsäureanhydrid destilliren und wiederholt über Phosphorsäureanhydrid rectificiren. Befriedigende Ausbeute liefert auch die von Letts[1]) empfohlene Methode: man erhitzt Benzoësäure (2 Mol.) mit Sulfocyankalium (1 Mol.) einige Zeit am Rückflusskühler, destillirt dann ab, setzt zu dem Destillat, um die Benzoësäure zu lösen und das Benzonitril abzuscheiden, wässriges Ammoniak und destillirt mit Wasserdämpfen. Auch durch Benutzung der von Merz aufgefundenen synthetischen Bildungsweise, also durch Destillation von benzolsulfosaurem Kali mit Cyankalium kann das Benzonitril leicht dargestellt werden. Nach der von Henry empfohlenen Methode, Destillation von Benzamid mit Phosphorsulfid, wird zwar verhältnissmässig viel Benzonitril erhalten, aber die völlige Reinigung bietet Schwierigkeiten.

Das Benzonitril ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von bittermandelartigem Geruch. Es siedet bei 191°; sein spec. Gewicht ist bei 0° = 1,023, bei 16°,8 = 1,0084; in warmem Zustand ist es leichter als Wasser. Es brennt mit leuchtender und russender Flamme. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich, auch siedendes Wasser löst nur $^1/_{100}$; mit Alkohol und mit Aether ist es mischbar. Es verbindet sich nach Henke[2]) mit einigen Chloriden, namentlich mit Titan-, Zinn-, Gold- und Platin-chlorid zu theilweise krystallisirenden und sublimirbaren Verbindungen.

Beim Kochen mit Alkalien oder mit Säuren geht das Benzonitril durch Aufnahme von Wasser in benzoësaures Ammoniak über. Durch Aufnahme von Schwefelwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff etc. liefert es einige der früher beschriebenen Benzenylverbindungen. Mit Schwefelwasserstoff erzeugt es die als Thiobenzamid bezeichnete Verbindung (§. 2074). Mit Bromwasserstoff vereinigt es sich, nach Engler's[3]) Versuchen, direct zu einer krystallisirbaren, bei etwa 70° schmelzenden Verbindung von der Formel: $C_7H_5N,2BrH$, die bei Einwirkung von Wasser etwas Benzonitril regenerirt, der Hauptmenge nach aber in Benzamid und Bromwasserstoff zerfällt und demnach als Benzamid angesehen werden kann, dessen Sauerstoff durch Brom ersetzt ist (§. 2079):

$$C_6H_5.CBr_2.H_2N + H_2O = C_6H_5.CO.H_2N + 2BrH.$$

Nach Henry[4]) erzeugt Jodwasserstoff eine entsprechende Verbindung (§. 2079). Eine analoge Chlorwasserstoffverbindung ist in freiem Zustande bisher noch nicht erhalten worden. Pinner und Klein[5]) erhielten jedoch durch Einleiten von Salzsäure in Benzonitril, welchem Platinchlorid zugesetzt worden war, ein in langen Nadeln krystallisirendes Platinsalz, dem die Zu-

[1]) Berl. Ber. (1872) **5**, 673; vergl. Kekulé, ibid. (1873) **6**, 113.
[2]) Ann. Ch. (1858) **106**, 280.
[3]) Ibid. (1869) **149**, 297. Zeitschr. f. Ch. (1867) N. F. **3**, 506.
[4]) Bull. soc. chim. (1867) [2] **7**, 85.
[5]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1891.

sammensetzung: $(C_6H_5.C{\lt}^{Cl_2}_{NH_2}.HCl)_2.PtCl_4$, zukommt (§. 2079). Beim Einleiten von Salzsäure in ein Gemenge von Benzonitril und Wasser (im Verhältniss der Moleculargewichte) entsteht, nach Pinner und Klein[1]), das §. 2079 beschriebene Benzenyl-amidochlorhydrin. In analoger Weise erhält man Aether dieses Chlorhydrins, wenn man statt des Wassers Alkohole verwendet. So erhielten Pinner und Klein[2]) bei Anwendung von Isobutylalkohol das salzsaure Salz des §. 2079 erwähnten Isobutyläthers[3]). In entsprechender Weise reagiren auch die Mercaptane in Gegenwart von Salzsäure; sie erzeugen die §. 2077 beschriebenen Aether des Benzimido-sulfhydrats. In dieser Weise ist von Bernthsen ein Aethyläther und ein Benzyläther und von Pinner und Klein ein Amyläther erhalten worden[4]).

Mit Benzol liefert das Benzonitril in Gegenwart von conc. Schwefelsäure Dibenzimid-oxyd (Pinner und Klein) (§. 2075), mit Aldehyden entstehen, nach E. Hepp und Spiess[5]), Derivate des Benzamids (§. 2046).

Durch Aufnahme von Wasserstoff, am leichtesten bei Behandeln mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung, geht das Benzonitril in Benzylamin: $C_6H_5.CH_2.NH_2$, über (§. 1972) (Mendius[6]). Brom wirkt bei 140—150° auf Benzonitril ein; als Hauptproduct wird das nachher zu beschreibende Kyaphenin gebildet, gleichzeitig entsteht, wie es scheint, gebromtes Benzonitril und die Bromwasserstoffverbindung dieses Körpers (Engler[7]). Beim Zersetzen dieses Productes mit Kali wird Para-brombenzoësäure erhalten (Friedburg). Chlor liefert gechlorte Nitrile (Moë). Rauchende Salpetersäure erzeugt ein Substitutionsproduct, das Nitrobenzonitril (Engler).

Rauchende Schwefelsäure mischt sich mit Benzonitril; in der Kälte tritt Polymerisation zu Kyaphenin ein[8]). Beim Erhitzen entsteht zunächst Meta-sulfobenzoësäure (§. 2192), und bei weiterer Einwirkung der Schwefelsäure Benzoldisulfosäure (§. 1913) (Hofmann und Buckton). Lässt man Schwefelsäureanhydrid unter guter Abkühlung auf Benzonitril einwirken, so entsteht, nach Engelhardt[9]), ein krystallinisches Product, aus welchem durch geeignete Behandlung eine Säure erhalten werden kann, die beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung wohlausgebildete Krystalle bildet, und nach der Analyse eines gut krystallisirten, bei 170° getrockneten Barytsalzes die Formel: $C_7H_7NSO_4$, hat. Sowohl die Säure als ihre Salze liefern beim Er-

---

1) Berl. Ber. (1877) **10**, 1897.

2) Ann. Ch. (1852) **82**, 234.

3) Berl. Ber. (1877) **10**, 1890.

4) Pinner und Klein, ibid. (1878) **11**, 1825. Bernthsen, Ann. Ch. (1879) **197**, 341.

5) Berl. Ber. (1876) **9**, 1424.

6) Ann. Ch. (1862) **121**, 144.

7) Engler, Ann. Ch. (1865) **133**, 144; (1869) **149**, 305. Berl. Ber. (1871) **4**, 707; (1879) **12**, 678. Friedburg, Ann. Ch. (1871) **158**, 30.

8) Pinner und Klein, Berl. Ber. (1878) **11**, 764.

9) J. pr. Ch. (1858) **75**, 363. Jahresb. 1858, 278.

hitzen Benzonitril; die Salze unter gleichzeitiger Bildung von Sulfat. Engelhardt bezeichnete die Säure als Sulfobenzaminsäure; sie kann wohl als eine Sulfosäure des Benzamids aufgefasst werden: $C_6H_4{<}{}^{CO.NH_2}_{SO_3H}$. Wird Benzonitril mit Kalium oder Natrium erhitzt, so entsteht etwas Cyankalium; gleichzeitig geht ein Theil des Benzonitrils in das isomere Kyaphenin über[1]). Beim Erhitzen mit Diphenylamin entsteht, nach Bernthsen, Isobenzenyl-di-phenylamidin, mit Phenol, nach Guareschi, Benzoësäurephenol.

2084. Benzo-isonitril, Phenylcarbylamin, Phenylcyanür: C_7H_5N. Diese mit dem Benzonitril isomere Verbindung gehört in die Kategorie der schon früher mehrfach und namentlich 1856 von E. Meyer beobachteten, aber erst 1866 und 1867 von Hofmann und von Gautier näher untersuchten Substanzen, welche man gewöhnlich als Isonitrile oder Carbylamine bezeichnet, und welche manche Chemiker als die wahren Cyanide der betreffenden Radicale ansehen zu müssen glauben[2]).

Aus den Bildungsweisen und den Zersetzungen dieser Körper zieht man gewöhnlich den Schluss, dasjenige Kohlenstoffatom, welches sich bei einer Spaltung als Ameisensäure loslöst, stehe nur durch Vermittlung von Stickstoff mit dem Alkoholradical in Bindung, während man umgekehrt in den wahren Nitrilen den Stickstoff durch Vermittlung eines Kohlenstoffatoms mit den Alkoholradicalen sich in Bindung denkt.

Soll dieser Gedanke mit dem der Werthigkeit und der Atomverkettung combinirt werden, so liegt es nahe, in den Isonitrilen entweder fünfwerthigen Stickstoff, oder zweiwerthigen Kohlenstoff (resp. Kohlenstoff mit zwei ungesättigten Valenzen) anzunehmen, wie dies auf Gautier's Vorschlag[3]) von vielen Chemikern geschieht:

$CH_3-C\equiv N$	$CH_3-N=\overset{\Vert}{C}$ oder $CH_3-\overset{v}{N}\equiv C$
Acetonitril	Methyl-isocyanid
(Methylcyanid)	(Methylcarbylamin)
$C_6H_5-C\equiv N$	$C_6H_5-N=\overset{\Vert}{C}$ oder $C_6H_5-\overset{v}{N}\equiv C$
Benzonitril	Benzo-isonitril
(Cyanphenyl)	(Phenylcarbylamin).

Claus ist der Meinung, den Isonitrilen könne ein verdoppeltes Moleculargewicht zugeschrieben werden und giebt demgemäss die Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3-N=C \\ \qquad\qquad\ \ \Vert \\ CH_3-N=C \end{array}$$

---

1) Bingley, J. pr. Ch. (1854) **63**, 320. Jahresb. 1854, 418. Hofmann, Berl. Ber. (1868) **1**, 198.

2) Vergl. bes. E. Meyer, Jahresb. 1856, 522. J. pr. Ch. (1856) **68**, 279. Hofmann, Jahresb. 1867, 361. Ann. Ch. (1867) **144**, 114; (1868) **146**, 107. Gautier, Jahresb. 1867, 365; Ann. Ch. (1868) **146**, 119, 124.

3) Vergl. bes. Gautier, loc. cit. Kolbe, Jahresb. 1867, 369. Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 30. Claus, Jahresb. 1867, 369.

Mit dem Benzonitril und Benzo-isonitril ist ferner das §. 2011 beschriebene o-Benzylennitrilin isomer. Sollten weitere Untersuchungen, die diesem Körper zugeschriebene Constitutionsformel: $C_6H_4\left<\begin{matrix}N\\ \|\\ CH\end{matrix}\right.$, nicht bestätigen, so dürfte bei Studien über die Isonitrile vielleicht auch der in folgenden Formeln ausgedrückte Gedanke zu berücksichtigen sein, der durch die Bildungsweisen der Isonitrile nahe gelegt wird:

$$CH_2\left<\begin{matrix}N\\ \|\\ CH\end{matrix}\right. \qquad C_6H_4\left<\begin{matrix}N\\ \|\\ CH\end{matrix}\right.$$

Methylcarbylamin   Phenylcarbylamin.

Das Benzo-isonitril wurde 1867 von Hofmann in folgender Weise erhalten. Destillirt man ein Gemenge von Anilin, Chloroform und alkoholischer Kalilösung, so geht schliesslich ein Oel über, welches aus Benzo-isonitril und Anilin besteht. Durch Behandlung mit Oxalsäure wird das Anilin entzogen, während das Isonitril als braunes Oel zurückbleibt, welches mit Kali entwässert und rectificirt wird. Das Benzo-isonitril geht als eine bewegliche, im durchfallenden Licht grünliche, im auffallenden Licht tiefblaue Flüssigkeit über, welche selbst bei Destillation im Wasserstoffstrom ihre Farbe beibehält. Es besitzt einen zwar aromatischen, aber höchst penetranten Geruch und, in Dampfform, einen höchst eigenthümlichen bitteren Geschmack. Es siedet einige Zeit constant bei 167°; dann steigt das Thermometer auf 230° und es geht ein braunes, nicht mehr riechendes Oel über, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das Benzo-isonitril verbindet sich leicht mit Metallcyaniden und erzeugt namentlich mit Cyansilber eine schön krystallisirende Doppelverbindung. Von Alkalien wird es kaum angegriffen, von Säuren dagegen leicht verändert. Concentrirte Säuren bringen starke Erhitzung hervor und veranlassen eine Spaltung des Isonitrils in Ameisensäure und Anilin:

Benzo-isonitril: $C_7H_5N + 2H_2O = CH_2O_2 + C_6H_5.NH_2$ . . . Anilin.

Als Nebenproducte und Zwischenproducte werden Formanilid (§. 1670) und Methenyl-diphenyldiamin (Formyl-diphenyldiamin §. 1667) gebildet:

$$\underset{\text{Benzoiso-nitril}}{C_7H_5N} + H_2O = \underset{\text{Formanilid}}{C_6H_5.NH.CHO}$$

und: $$\underset{\text{Benzoiso-nitril}}{C_7H_5N} + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5.NH_2} = \underset{\text{Methenyl-diphenyl-diamin}}{\begin{matrix}C_6H_5NH\\ C_6H_5N\end{matrix}\!\!>\!CH}$$

oder: $$\underset{\text{Benzoiso-nitril}}{2C_7H_5N} + 2H_2O = \underset{\text{Methenyl-di-phenyldiamin.}}{C_{13}H_{12}N} + CH_2O_2$$

Wird das Benzo-isonitril mit Schwefel erhitzt, so entsteht ein ölförmiger Körper, der mit Anilin Sulfocarbanilid erzeugt, also offenbar Phenyl-

senföl: $C_6H_5—N=C=S$, ist. Erhitzt man rohes, noch Anilin enthaltendes Benzo-isonitril mit Schwefel und Kalihydrat, so wird direct Sulfocarbanilid gebildet:

$$C_7H_5N + S = C_6H_5.N.CS$$
Phenylsenföl.

$$C_6H_5.N.CS + C_6H_5.NH_2 = \begin{matrix} C_6H_5.NH \\ C_6H_5.NH \end{matrix}>CS$$
Sulfocarbanilid.

Schwefelwasserstoff liefert Thioformanilid (A. W. Hofmann[1]); Anilin erzeugt Methenyl-diphenyldiamin (Weith[2]).

Erhitzt man Benzo-isonitril zwei Stunden auf 200—220°, so geht es in Benzonitril über; dass das beim Entschwefeln des Phenylsenföls auftretende Benzonitril seine Entstehung wahrscheinlich einer solchen Umwandlung des vorher gebildeten Isonitrils verdankt, wurde §. 2083 erwähnt (Weith[3]).

2085. Kyaphenin[4]): $3C_7H_5N = C_{21}H_{15}N_3$, isomer mit Benzonitril und Benzo-isonitril; es scheint dem Kyanäthin (§. 1288) analog zu sein und wird, ähnlich wie dieses, für eine polymere Modification des Benzonitrils und zwar für verdreifachtes Benzonitril angesehen.

Cloëz erhielt das Kyaphenin 1860, indem er Benzoylchlorid (2 Th.) längere Zeit mit cyansaurem Kali (3 Th.) auf eine, dem Schmelzpunkt des letzteren Salzes nahe liegende Temperatur erhitzte, dem Product durch heisses Wasser das Chlorkalium entzog und es dann durch Destillation reinigte. Hofmann zeigte, dass das bei Einwirkung von Natrium auf Benzonitril entstehende harzartige Product an Wasser viel Cyannatrium abgiebt, während Kyaphenin neben einem anderen, noch nicht näher untersuchten Körper ungelöst bleibt. Engler fand, dass das bei Einwirkung von Brom auf Benzonitril entstehende Product schon beim Erhitzen für sich (bei 150—160°) und leichter beim Erhitzen mit Kalk, neben etwas Benzonitril, viel Kyaphenin liefert. Nach Henry entsteht das Kyaphenin, neben Benzonitril, in nicht unbeträchtlicher Menge bei Einwirkung von Phosphorsulfid auf Benzamid. Unter nicht genauer ermittelten Verhältnissen beobachtete E. Schmidt[5]) manchmal bei der Einwirkung von flüssigem Phosgen auf Benzamid die Bildung von Kyaphenin neben einem Dibenzoylharnstoff (§. 2063), Benzonitril und Benzoylchlorid. Frankland und Evans[6]) polymerisirten das Benzonitril mit Zinkäthyl zu Kyaphenin, als Nebenproduct entstand eine Base, deren salzsaures Salz die Formel: $C_{16}H_{19}N_2Cl$, besitzt.

---

1) Berl. Ber. (1877) **10**, 1095.

2) Ibid. (1876) **9**, 454.

3) Ibid. (1873) **6**, 210; (1874) **7**, 722, 1017. A. W. Hofmann, ibid. (1874) **7**, 523, 816, 1020.

4) Cloëz, Ann. Ch. (1860) **115**, 23. Engler, ibid. (1865) **133**, 146; (1869) **149**, 310. Hofmann, Berl. Ber. (1868) **1**, 198. Henry, ibid. (1869) **2**, 307.

5) J. pr. Ch. (1872) N. F. **5**, 60.

6) J. chem. soc. (1880) **1**, 564.

Nach Pinner und Klein [1]) bildet sich das Kyaphenin beim Behandeln von Benzimido-isobutyläther mit alkoholischem Ammoniak oder Jodäthyl, ferner beim Erhitzen von Benzimido-amid: $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$, über seinen Schmelzpunkt und beim Zusammenbringen von Benzonitril mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte. Max Müller erhielt es auch aus Sulfurylchlorhydrat und Benzonitril.

Das Kyaphenin ist eine feste, harte, krystallinische Substanz, welche bei 231° schmilzt, in Nadeln sublimirt und über 350° siedet. Es löst sich nicht in Wasser, nur sehr wenig in Alkohol und Aether, besser in Schwefelkohlenstoff und kaltem, leicht in heissem Jodäthyl. Es verbindet sich nicht mit Säuren und wird von conc. Salzsäure und von gewöhnlicher Salpetersäure nicht angegriffen. Rauchende Salpetersäure erzeugt ein Nitroderivat, conc. Schwefelsäure eine Sulfosäure. Beim Kochen mit wässriger oder alkoholischer Kalilösung wird es nicht angegriffen, bei längerem Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 220° erzeugt es neben Jodammonium fast nur Benzoësäure. Reducirt man Kyaphenin mittelst Essigsäure und Zinkstaub, so entsteht quantitativ Lophin (Radziszewski [2]).

Substitutionsproducte der Benzoësäure.

[Bearbeitet von G. Schultz.]

2086. Es ist schon früher (§. 2022) erwähnt worden, dass die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome der Benzoësäure durch einwerthige Atome oder Atomgruppen vertreten werden können, und dass so zahlreiche Substitutionsproducte entstehen, die dann weiterer Umwandlungen fähig sind.

Diese substituirten Benzoësäuren sind im Folgenden in der Art beschrieben, dass an jede einzelne die von ihr sich herleitenden Abkömmlinge, also alle diejenigen Substanzen, welche gleich constituirte Radicale enthalten, direct angeschlossen sind.

Gerade von der Benzoësäure sind die Substitutionsproducte eingehender untersucht als von irgend einer andern Substanz aus der Klasse der aromatischen Verbindungen, und die substituirten Benzoësäuren sind desshalb für die allgemeine Theorie und besonders für die Lehre von der Isomerie der Benzolderivate von grosser Wichtigkeit geworden. Diese Wichtigkeit wird dadurch noch erhöht, dass die Kenntniss der Constitution der substituirten Benzoësäuren vielfach Schlüsse auf die Constitution von Substitutionsderivaten complicirter aromatischer Verbindungen ermöglicht, aus welchen sie durch gewisse Umwandlungen, namentlich durch Oxydation gebildet werden können.

---

[1]) Pinner und Klein, Berl. Ber. (1877) **10**, 1896; (1878) **11**, 6, 9, 764.
[2]) Privatmittheilung.

Was Art, Isomerie und Bezeichnung der substituirten Benzoësäuren betrifft, so genügen folgende allgemeine Bemerkungen:

1) Für monosubstituirte Benzoësäuren, wie für alle Diderivate des Benzols, deutet die Theorie die Existenz von drei isomeren Modificationen an. In der That sind von denjenigen Verbindungen, bei denen nur ein Wasserstoffatom der Benzoësäure durch ein Atom Chlor, Brom, Jod, die Nitro-, Amido-, Diazo- oder Sulfo-Gruppe vertreten ist, alle drei der Theorie nach möglichen Modificationen — und nicht mehr — dargestellt worden. Dasselbe gilt von den symmetrischen Azo- und Hydrazo-benzoësäuren. Von den symmetrischen Azoxysäuren und den symmetrischen Diazoamidosäuren sind bis jetzt nur je zwei Modificationen bekannt. Von den Fluorbenzoësäuren kennt man zur Zeit nur eine und zwar die Meta-Modification.

Die in drei isomeren Modificationen existirenden substituirten Säuren bilden drei parallele Reihen, innerhalb welcher die einzelnen Glieder durch glatt verlaufende Reactionen, bei denen keine Atomverschiebungen vorauszusetzen sind, ineinander übergeführt werden können. Man bezeichnet diese Reihen, wie schon §. 1962 auseinander gesetzt ist, als Ortho-, Meta- und Para-Reihe und unterscheidet demnach die einzelnen isomeren Verbindungen z. B. als:

Ortho-chlorbenzoësäure, Meta-chlorbenzoësäure, Para-chlorbenzoësäure.

Auch hier gebraucht man beim Schreiben fast immer der Kürze wegen statt der Vorsilben Ortho, Meta und Para die Buchstaben o-, m- und p-:

o-Chlorbenzoësäure, m-Chlorbenzoësäure, p-Chlorbenzoësäure.

In den Formeln werden durch in eckige Klammern eingeschlossene kleine Zahlen die Orte angegeben, an denen die Seitenketten mit dem aromatischen Kern verknüpft sind, wobei die Carboxylgruppe stets an [1] gedacht ist:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]\,COOH\\ [2]\,Cl\end{cases},\qquad C_6H_4\begin{cases}[1]\,COOH\\ [3]\,Cl\end{cases},\qquad C_6H_4\begin{cases}[1]\,COOH\\ [4]\,Cl\end{cases}.$$

Früher wurden die theilweise aus der Salicylsäure (Ortho-oxybenzoësäure) darstellbaren Orthoderivate der Benzoësäure auch Salylverbindungen genannt. Die aus der Benzoësäure durch Substitution erhaltenen und in Folge dessen am frühesten studirten Körper der Metareihe wurden ohne Vorsilbe aufgeführt, sie hiessen auch wohl »gewöhnliche« Substitutionsproducte. Die zur Parareihe gehörigen Abkömmlinge beschrieb man häufig als Dracylverbindungen, weil für viele derselben das aus Drachenblut (δράκων, Drache) entstehende Toluol (Dracyl) das Ausgangsmaterial bildete.

2) Die Anzahl der isomeren Disubstitutionsproducte der Benzoësäure richtet sich darnach, ob die beiden eingetretenen Atome oder Atomgruppen gleich oder verschieden sind. Es gelten hierbei natürlich dieselben Gesetzmässigkeiten, wie bei den Trisubstitutionsproducten des Benzols, und giebt es, wenn die Gruppen resp. Atome gleich sind, 6, im anderen Falle 10 isomere Modificationen.

Erwähnenswerth ist, dass bisher noch von keinem Disubstitutionsproduct der Benzoësäure sämmtliche Modificationen erhalten worden sind. So kennt

man von den Derivaten mit zwei gleichen Atomen oder Gruppen z. B. nur 3 Dichlor-, 4 Diamido-, 5 Dibrom- und ebenso viele Dinitrobenzoësäuren. Anderseits sind 6 Nitrochlor-, 4 Nitrobrom-, 7 Nitroamidobenzoësäuren beschrieben.

3) Von denjenigen Substitutionsproducten der Benzoësäure, bei denen mehr als zwei Atome oder Atomgruppen eingetreten sind, wurden bis jetzt nur verhältnissmässig wenige erzeugt. Auch bei diesen wird sich die Anzahl der Isomeren wesentlich darnach richten, ob die hinzugekommenen Atome oder Atomgruppen gleich oder verschieden sind. Auch für sie gelten die bekannten Gesetzmässigkeiten, welche für die aromatische Ortsisomerie im Allgemeinen feststehen, und soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden. Es mag nur noch erwähnt sein, dass man 2 Trichlor-, 4 Tribrombenzoësäuren dargestellt hat. Ausserdem giebt es noch eine Tetrachlor- und eine Pentabrombenzoësäure. Als ein sehr complicirtes Substitutionsproduct sei schliesslich noch die Tribrom-δ-diamido-benzoësäure (§. 2152) hervorgehoben.

Bildungsweisen.

2087. Viele Substitutionsproducte der Benzoësäure können aus der Benzoësäure selbst dargestellt werden.

1) Chlor und Brom wirken direct auf Benzoësäure ein und bilden unter Austritt von Chlorwasserstoffsäure, resp. Bromwasserstoffsäure einfach oder mehrfach substituirte Benzoësäuren. Auch Jod kann direct an Stelle von Wasserstoff in den Benzolrest der Benzoësäure eingeführt werden, wenn man, wie bei der Darstellung von Jodbenzol, durch Zusatz von Jodsäure den Einfluss der reducirenden Jodwasserstoffsäure hindert. Salpetersäure und ebenso Schwefelsäure wirken auf Benzoësäure in derselben Weise wie auf Benzol, Phenol und andere aromatische Substanzen; sie erzeugen Nitroderivate, resp. Sulfosäuren.

2) Diese einfacheren Substitutionsproducte der Benzoësäure, die nur eine Art einwerthiger Atome oder Atomgruppen enthalten, können häufig in gemischte Substitutionsproducte übergeführt werden. So erzeugen die Chlor-, Brom- oder Jodbenzoësäuren bei Einwirkung von Salpetersäure oder Schwefelsäure Nitrochlor-, Nitrobrom- und Nitrojodbenzoësäuren, resp. Chlor- und Brom-Sulfobenzoësäuren. Aus den Nitrobenzoësäuren entstehen bei Behandlung mit Schwefelsäure, aus den Sulfobenzoësäuren mit Salpetersäure: Nitrosulfobenzoësäuren etc.

3) Viele Arten substituirter Benzoësäuren lassen sich aus anderen durch Veränderungen der in den letzteren enthaltenen Atomgruppen gewinnen, und manche Kategorieen substituirter Benzoësäuren sind bisher nur in dieser Weise erhalten worden. Die Nitrobenzoësäuren liefern bei Reduction je nach der Natur des Reductionsmittels und der Anzahl der Nitrogruppen Amidobenzoësäuren, Azoxybenzoësäuren, Azobenzoësäuren, Nitroamidobenzoësäuren.

Die Amidobenzoësäuren bilden das Ausgangsmaterial für die Darstellung

der Diazoamidobenzoësäuren, Diazobenzoësäuren und Hydrazibenzoësäuren. Aus den Azobenzoësäuren werden durch Reduction Hydrazobenzoësäuren erhalten.

Die Diazobenzoësäuren und Diazoamidobenzoësäuren liefern beim Behandeln mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure oder Fluorwasserstoffsäure unter Bedingungen, welche früher (§. 1748 ff.) für das Diazobenzol und Diazoamidobenzol namhaft gemacht sind, Chlor-, Brom-, Jod- oder Fluorbenzoësäuren.

4) Selbstverständlich können die substituirten Benzoësäuren auch durch Regeneration ihrer Aether-, Benzoyl- oder Benzenylverbindungen erhalten werden.

Interesse bieten derartige Reactionen nur in den Fällen, in denen andere Substanzen als die substituirten Benzoësäuren selbst als Ausgangsmaterial gedient haben.

So liefert der Benzoësäure-äthyläther beim Nitriren den Aethyläther der m-Nitrobenzoësäure, aus welchem dann durch Verseifen die Säure darstellbar ist. Bromanilin kann in ein Bromphenylsenföl und aus diesem in Brombenzonitril verwandelt werden, welches in Brombenzoësäure überführbar ist.

Die Nitroproducte des Chlor-, Brom- oder Jodbenzols erzeugen nach v. Richter beim Erhitzen mit alkoholischem Cyankalium Chlor-, Brom- oder Jodbenzonitrile, aus denen die entsprechenden Säuren erhalten werden können.

Erwähnenswerth ist hier auch, dass Michler aus Chlorkohlenoxyd und Dimethylanilin resp. Diäthylanilin die Chloride: $C_6H_4<^{COCl}_{N(CH_3)_2}$, und $C_6H_4<^{COCl}_{N(C_2H_5)_2}$, erhielt, welche mit Wasser in Dimethyl- resp. Diäthyl-amidobenzoësäure übergehen.

5) Phosphorchlorid reagirt auf die drei isomeren Oxybenzoësäuren: Salicylsäure, Oxybenzoësäure und Para-oxybenzoësäure so wie auf Phenol und bildet drei isomere Chlorbenzoësäuren, resp. deren Chloride:

$$C_6H_5.OH + PCl_5 = POCl_3 + C_6H_5Cl + HCl$$

$$C_6H_4<^{COOH}_{OH} + 2PCl_5 = 2POCl_3 + C_6H_4<^{COCl}_{Cl} + 2HCl$$

6) Die Substitutionsproducte des Toluols und derjenigen Verbindungen, welche bei der Oxydation in Benzoësäure verwandelt werden, liefern beim Behandeln mit geeigneten Oxydationsmitteln substituirte Benzoësäuren.

So entsteht Chlorbenzoësäure aus Chlortoluol, Chlorbenzylalkohol (§. 1981), Chlorbenzylchlorid (§. 1982), Chlordiphenyl etc., auch aus Chlorbenzol; Nitrobenzoësäure aus Nitrotoluol, Nitrobenzaldehyd, Nitrozimmtsäure etc.; Acettoluid geht nach Hofmann in Acet-amidobenzoësäure über.

Was die Stellungen anbetrifft, welche die in das Molecül der Benzoësäure eingeführten Atome und Atomgruppen einnehmen, so lassen sich gewisse Regelmässigkeiten nicht verkennen.

Beim Chloriren, Bromiren und Jodiren der Benzoësäure entstehen zunächst Monoderivate, bei denen das eingetretene Halogenatom die Metastellung einnimmt.

Salpetersäure erzeugt auch wesentlich Meta-nitrobenzoësäure, in kleinerer Menge Ortho- und sehr wenig Para-säure.

Schwefelsäure liefert ein Gemenge von Meta- und Para-sulfobenzoësäure, in welchem die erstere das Hauptproduct bildet.

Mithin entstehen bei der directen Substitution der Benzoësäure wesentlich die Glieder der Metareihe, und verhält sich die Benzoësäure in diesem Falle also analog dem Benzaldehyd, und nicht dem Benzylalkohol, Toluol und Benzotrichlorid.

Für die substituirten Benzoësäuren der Orthoreihe dienen am besten Salicylsäure und Anthranilsäure, für diejenigen der Parareihe und auch der Orthoreihe die Substitutionsproducte des Toluols als Ausgangsmaterial.

Was den Eintritt neuer Atome und Atomgruppen in schon substituirte Benzoësäuren anbetrifft, so soll hier nur erwähnt werden, dass die Ortho- und Para-verbindungen der Chlor- und Brombenzoësäure beim Behandeln mit Chlor, Brom oder Salpetersäure Meta-ortho- und Meta-paraderivate erzeugen.

Hingegen liefern die Meta-chlor-, Meta-brom- und Meta-jodbenzoësäure mit Salpetersäure je zwei Nitrokörper, in denen die Nitrogruppe die Orthostellung besitzt.

Derivate der substituirten Benzoësäuren.

Die Carboxylgruppe der substituirten Benzoësäuren kann natürlich ganz dieselben Aenderungen, wie die Carboxylgruppe der Benzoësäure erfahren. Wird das Wasserstoffatom durch Metalle oder Alkoholradicale ersetzt, so entstehen Salze und Aether. Ist die Hydroxylgruppe durch einwerthige Elemente oder einwerthige Gruppen vertreten, wie durch Chlor, Brom oder den Ammoniakrest, den in der Hippursäure vorkommenden Rest der Amidoessigsäure etc., so erhält man Chloride, Bromide des substituirten Benzoyls, substituirte Benzamide, substituirte Hippursäuren etc. Ganz analog sind auch zahlreiche Abkömmlinge des substituirten Benzenyls bekannt.

Eigenschaften der substituirten Benzoësäuren und ihrer Derivate.

Im Allgemeinen zeigen die substituirten Benzoësäuren und deren Derivate noch den Charakter der Stammsubstanzen, jedoch wird der letztere durch die Art und die Anzahl der eingetretenen Atome oder Atomgruppen mehr oder weniger modificirt. 2088.

So sind die Chlor-, Brom- und Nitrobenzoësäuren meist stärkere Säuren als die Benzoësäure.

Die Mono-, Di- und Tri-amidobenzoësäuren sind zwar sowohl Basen, als auch Säuren, aber je mehr die Zahl ihrer Amidogruppen zunimmt, desto schwächer sind sie als Säuren und stärker als Basen. Hingegen sind die Chlor- und Brom-amidobenzoësäuren stärkere Säuren als die Amidobenzoësäuren. Die Sulfo-amidobenzoësäuren scheinen keinen basischen Charakter mehr zu besitzen.

Eine wesentliche Aenderung erfahren meistens die physikalischen Eigenschaften, wenn Atome oder Atomgruppen in die Benzoësäure eintreten.

Der Siedepunkt wird für jedes hinzukommende Chloratom um etwa 20°, für jedes Bromatom um etwa 35°, für die Nitrogruppe um etwa 80° erhöht.

In Betreff der Löslichkeit, des Geschmacks, des Schmelzpunktes etc. zeigen sich nicht allein wesentliche Unterschiede zwischen der Benzoësäure, resp. deren Verbindungen und den entsprechenden Substitutionsproducten, sondern namentlich auch zwischen den einzelnen isomeren Körpern.

Von den Gliedern der drei Reihen von Disubstitutionsproducten zeichnen sich z. B. die Orthoverbindungen durch ihre grosse Löslichkeit in Wasser und (einige) durch ihren süssen Geschmack (o-Nitrobenzoësäure, o-Sulfamidbenzoësäureanhydrid etc.) aus.

Die Schmelzpunkte der Paraverbindungen liegen gewöhnlich höher nicht allein als die der Stammsubstanzen, sondern auch als die der Isomeren, wie folgende tabellarische Uebersicht zeigt.

	Schmelzpunkt.		Schmelzpunkt.		
			Ortho-	Meta-	Para-
Benzoësäure . . .	120°	Chlorbenzoësäure . .	137°	153°	237°
		Brombenzoësäure . .	150°	155°	251°
		Jodbenzoësäure . . .	157°	187°	257°
		Nitrobenzoësäure . .	147°	141°	238°
		Amidobenzoësäure . .	145°	174°	187°
Benzamid	125°	Chlorbenzamid . . .	139°	122°	170°
		Nitrobenzamid . . .	174°	142°	198°
		Amidobenzamid . . .	?	70°	179°
Benzonitril	Oel	Nitrobenzonitril . . .	109°	118°	147°
		Amidobenzonitril . .	103°	53°	110°
Benzoësäureäther . .	Oel	Nitrobenzoësäureäther .	30°	41°	57°

Aus dieser Tabelle geht ausserdem hervor, dass die Brombenzoësäuren höher schmelzen als die analogen Chlor-, niedriger als die Jodverbindungen.

Im Organismus verhalten sich die substituirten Benzoësäuren entsprechend der Benzoësäure und gehen in substituirte Hippursäuren über.

Die Substitutionsproducte der Benzoësäure sind in folgender Reihenfolge besprochen:

A) Halogenderivate. (§. 2089 — §. 2115.)
B) Nitrosubstitutionsproducte. (§. 2116 — §. 2132.)
C) Amidoverbindungen. (§. 2133 — §. 2165.)
D) Azoderivate der Benzoësäure. (§. 2166 — §. 2177.)
E) Diazoverbindungen. (§. 2178 — §. 2184.)
F) Sulfoderivate der Benzoësäure. (§. 2185 — §. 2198.)
G) Phosphino- und Arsinobenzoësäuren. (§. 2199 bis §. 2200.)

A. Halogenderivate der Benzoësäure.

2089. Bei der directen Einwirkung von Chlor, Chlor abgebenden Gemischen oder Brom auf Benzoësäure entstehen leicht gechlorte oder gebromte Benzoësäuren. Je nachdem man mehr oder weniger des Halogens anwendet, hat man es ziemlich in seiner Hand, ein oder mehrere Wasserstoffatome der Benzoësäure durch Chlor- oder Bromatome zu ersetzen. Jod wirkt hingegen nicht direct, sondern nur bei Gegenwart von Jodsäure (§. 1631) ein und giebt nur eine Monoverbindung.

Dass die eingeführten Halogenatome bei der Benzoësäure zunächst in die Metastellung zur Carboxylgruppe treten, ist oben schon erwähnt worden.

Bei dem Toluol hingegen werden durch die Halogene zunächst diejenigen Wasserstoffatome und zwar gleichzeitig substituirt, welche sich zu der Methylgruppe in der Ortho- und Para-Stellung befinden. Da nun die substituirten Toluole zu substituirten Benzoësäuren oxydirbar sind, so bilden sie das Ausgangsmaterial für diejenigen Halogenderivate der Benzoësäure, welche der Ortho- und Parareihe angehören.

Wie die Substitutionsproducte des Toluols, können auch die gechlorten oder gebromten Abkömmlinge des Benzylchlorids, Benzylenchlorids oder Benzotrichlorids in die entsprechenden Säuren verwandelt werden. Dasselbe gilt von den Substitutionsproducten des Benzylalkohols (§. 1981) und Benzaldehyds (§. 2011).

Die drei Monochlorbenzoësäuren können auch aus den später zu beschreibenden drei isomeren Mono-oxybenzoësäuren dargestellt werden. Werden die letzteren mit Phosphorpentachlorid zusammengebracht, so entsteht Salzsäure, Phosphoroxychlorid und ein Chlorbenzoylchlorid, welches mit Wasser oder besser mit Alkalien in eine Chlorbenzoësäure übergeht.

$$C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\OH\end{cases} + 2PCl_5 = C_6H_4\begin{cases}CO.Cl\\Cl\end{cases} + 2POCl_3 + 2HCl,$$

$$C_6H_4\begin{cases}CO.Cl\\Cl\end{cases} + NaOH = C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\Cl\end{cases} + NaCl.$$

Die entsprechenden Brom-, Jod- oder Fluorverbindungen oder diejenigen Säuren, welche mehr als ein Halogenatom enthalten, hat man auf analoge Weise noch nicht dargestellt. Die Einwirkung des Phosphorpentafluorids [1]) auf organische Körper ist überhaupt noch nicht studirt worden. Bromphosphor erzeugt nach Henry mit Salicylsäure keine Brombenzoësäure, sondern wirkt substituirend und liefert Bromsalicylsäure.

Hingegen können die Brom- und Jodbenzoësäuren leichter als die Chlorbenzoësäuren aus den entsprechenden Diazo- und Diazo-amidobenzoësäuren (§. 2178—2183) gewonnen werden. Die m-Diazo-m-amidobenzoësäure z. B. wird durch Salzsäure in folgender Weise zerlegt:

---

[1]) Thorpe, Ann. Ch. (1876) 182, 201.

$$\begin{array}{l} C_6H_4<^{CO.OH}_{N = N} \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4<^{NH -}_{CO.OH} \end{array} + 2HCl = C_6H_4<^{CO.OH}_{Cl} + C_6H_4<^{CO.OH}_{NH_2.HCl} + 2N.$$

Mit Hülfe dieser Reaction konnte auch die einzige, bisher bekannte, der Metareihe angehörende, Fluorbenzoësäure (§. 2115) bereitet werden.

Die halogensubstituirten Benzoësäuren, resp. deren Nitrile, können ferner nach einer theoretisch wichtigen Reaction erhalten werden, welche v. Richter [1]) entdeckte.

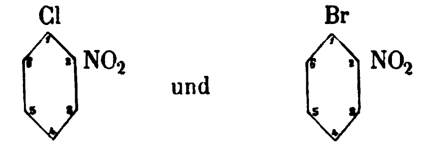
Wenn nämlich die Chlor-, Brom- oder Jod-derivate des Nitrobenzols in alkoholischer Lösung mit Cyankalium erhitzt werden, so wird die NO_2-Gruppe als salpetrige Säure abgespalten und durch die CN-Gruppe ersetzt. Hierbei tritt aber die letztere nicht an den Platz der Nitrogruppe, sondern an das benachbarte Kohlenstoffatom und zwar meistens näher zu dem Halogenatom hin. Die Allgemeingültigkeit dieser Regel ist durch v. Richter an vielen Beispielen gezeigt worden. So liefern Para-chlornitrobenzol und Para-bromnitrobenzol =

$$C_6H_4\begin{cases}[1]\,NO_2\\ [4]\,Cl\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{cases}[1]\,NO_2\\ [4]\,Br\end{cases}:$$

Meta-chlor- und Meta-brombenzoësäure =

$$C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [3]\,Cl\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [3]\,Br\end{cases}.$$

Die Metaderivate des Chlor-, Brom- und Jodnitrobenzols gehen in die entsprechenden Säuren der Orthoreihe über. Hingegen wird — der obigen Regel folgend — das Ortho-chlor- und das Ortho-bromnitrobenzol:



bei der Einwirkung des Cyankaliums nicht verändert.

Diese Reaction kann auch bei den Mononitroderivaten des durch mehr als ein Halogenatom substituirten Benzols ausgeführt werden.

Ganz entsprechend geht das Nitro-p-dibrombenzol in o-p-Dibrombenzoësäure, das Nitro-m-dibrombenzol: $C_6H_3\begin{cases}[1]\,Br\\ [3]\,Br\\ [4]\,NO_2\end{cases}$, in Di-m-brombenzoësäure über.

Dagegen liefert das Nitroderivat des symmetrischen Tribrombenzols ebenso wenig eine Säure, wie der bei 96° schmelzende Nitrokörper: $C_6H\begin{cases}[1,2,3,5]\,Br_4\\ [6]\,NO_2\end{cases}$, welcher aus dem bei 99° schmelzenden Tetrabrombenzol entsteht.

Die Halogenatome sitzen in den substituirten Benzoësäuren nicht so fest, wie in den entsprechenden Derivaten der Kohlenwasserstoffe, z. B. im Chlorbenzol. Sie können durch Natriumamalgam leicht unter Rückbildung

[1]) Vergl. besonders Berl. Ber. (1875) 8, 1418.

von Benzoësäure herausgenommen werden. Beim Schmelzen mit Kali werden meistens die entsprechenden Oxybenzoësäuren erzeugt, jedoch finden in einigen Fällen, wohl bedingt durch die erforderliche hohe Schmelztemperatur, Stellungsverschiebungen statt. Aus o-Chlorbenzoësäure entsteht z. B. neben Salicylsäure die m-Oxybenzoësäure. Am leichtesten werden die Jodbenzoësäuren angegriffen und schon durch Ammoniak in Amidobenzoësäuren verwandelt. Auch sei an dieser Stelle angeführt, dass Tribrombenzoësäure durch Chlor in Trichlorbenzoësäure, Dichlorbenzotrichlorid durch Salpetersäure in Nitrochlorbenzoësäure übergeführt werden kann. Bei dem letzteren Beispiel verdrängt also die Nitrogruppe ein Chloratom; umgekehrt liefert die Dinitro-p-amidobenzoësäure (Chrysanissäure) beim Erhitzen mit Salzsäure β-Trichlorbenzoësäure.

Monochlorbenzoësäuren.

o-Chlorbenzoësäure: $C_7H_5ClO_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]Cl\end{cases}$. 2090.

Die Ortho-chlorbenzoësäure wurde zuerst 1852 von Chiozza[1]) erhalten, als er ein bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Salicylsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]OH\end{cases}$, entstandenes, bei 200—250° übergegangenes Product mit Natronlauge zersetzte. Die Säure wurde daher früher von Kolbe und Lautemann auch als Chlorsalylsäure bezeichnet. Kekulé[2]) erhielt sie durch Zersetzung des aus Gaultheriaöl (Salicylsäure-methyläther) und Phosphorchlorid gewonnenen, über 200° siedenden Oels. In beiden Fällen entsteht (neben Salzsäure und Phosphoroxychlorid) Ortho-chlorbenzoylchlorid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.Cl\\ [2]Cl\end{cases}$, welches durch Wasser resp. Alkali leicht in o-Chlorbenzoësäure übergeht. Die Ortho-chlorbenzoësäure entsteht ferner nach Henry[3]) durch Erhitzen von o-Chlorbenzonitril mit verdünnter Salzsäure auf 150° oder durch Oxydation von o-Chlorbenzalchlorid (§. 2012) oder von o-Chlorbenzaldehyd (§. 2011) mit Chromsäure. V. v. Richter[4]) stellte sie aus dem bei 46° schmelzenden m-Chlornitrobenzol: $C_6H_4\begin{cases}[1]NO_2\\ [3]Cl\end{cases}$ (§. 1650), durch Erhitzen auf 250—270° mit Cyankalium in alkoholischer Lösung und Verseifen des so erhaltenen Nitrils: $C_6H_4\begin{cases}[1]CN\\ [2]Cl\end{cases}$, dar. Kramers[5]) erhielt die o-Chlorbenzoësäure auch durch Oxydation des später zu beschreibenden o-Chlordiphenyls in Eisessig mit Chromsäure.

---

[1]) Ann. Ch. (1852) **83**, 317.
[2]) Ibid. (1861) **117**, 148; vergl. auch Glutz, ibid. (1867) **143**, 195.
[3]) Berl. Ber. (1869) **2**, 135, 493.
[4]) Ibid. (1871) **4**, 464.
[5]) Ann. Ch. (1877) **189**, 144.

Darstellung [1]). Man mischt in einer tubulirten Retorte 1 Mol. Salicylsäure oder trocknes salicylsaures Natron mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid mit Hülfe eines Glasstabes. Hierbei tritt meistens schon unter Entweichen von Salzsäure und Verflüssigung der Masse Reaction ein. (Oder man erhitzt 1 Mol. Gaultheriaöl mit 2 Mol. Phosphorchlorid so lange an einem aufsteigenden Kühler, bis die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat.) Dann wird destillirt, das zuerst übergehende Phosphoroxychlorid entfernt und das über 240° Siedende besonders aufgefangen. Dieser aus o-Chlorbenzoylchlorid, o-Chlorbenzotrichlorid und Salicylsäurechlorid bestehende Theil wird in Natronlauge gelöst. Bei Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung fällt ein Gemenge von Salicylsäure und o-Chlorbenzoësäure aus, welches nun in der geringsten Menge siedenden Wassers gelöst und mit einem Ueberschuss von dünner Kalkmilch versetzt wird. Hierbei schlägt sich fast die ganze Menge der Salicylsäure als basisches Kalksalz nieder, während das Kalksalz der Orthochlorbenzoësäure in Lösung geht. Die mit Salzsäure abgeschiedene freie o-Chlorbenzoësäure wird durch Umkrystallisiren leicht gereinigt. Ost erhielt nach der Methode von Glutz aus 5 Th. Salicylsäure 1 Th. o-Chlorbenzoësäure.

Eigenschaften. Die Ortho-chlorbenzoësäure ist schwer in kaltem (in 881 Th. von 0°), leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich und bildet lange, seidenglänzende, bei 137° schmelzende Nadeln. Sie schmilzt wie die Benzoësäure beim Erhitzen unter Wasser. Bei der Sublimation erhält man sie in glänzenden Flocken.

In wässriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt geht sie in Benzoësäure über (Reichenbach und Beilstein [2]). Letztere Säure entsteht nach V. Meyer [3]) auch beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron. Beim Schmelzen mit Kalihydrat (2—2½ Th.) bei etwa 200° liefert sie nach Ost [4]) gegen 20 pct. Oxybenzoësäure und 10 pct. Salicylsäure. Bei Anwendung von Natronhydrat (2 Th.) entstehen die beiden Oxybenzoësäuren fast zu gleichen Theilen. Chlor und Chlorgemische verwandeln die o-Chlorbenzoësäure zuerst in β-Dichlorbenzoësäure (§. 2094), dann in Tri- und Tetrachlorbenzoësäure, Brom liefert eine Brom-o-chlorbenzoësäure (§. 2111), Salpetersäure α-Nitrochlorbenzoësäure (§. 2130).

Die wässrige Lösung der o-Chorbenzoësäure giebt, zum Unterschied von Salicylsäure, mit Eisenchlorid keine violette Färbung. Die Lösung ihres Ammoniaksalzes wird durch Chlorcalcium nicht gefällt. (Unterschied von m- und p-Chlorbenzoësäure.)

Salze und Aether [5]).

Die Alkalisalze der Ortho-chlorbenzoësäure sind bisher noch nicht rein dargestellt worden. Das Kalksalz: $(C_6H_4.Cl.CO_2)_2Ca+2H_2O$, ist in Wasser sehr

---

[1]) Kolbe und Lautemann, ibid. (1860) **115**, 183. Reichenbach und Beilstein, ibid. (1864) **132**, 311. Glutz, ibid. (1867) **143**, 194. Ost, J. pr. Ch. (1875) N. F. **11**, 386.

[2]) Ann. Ch. (1864) **132**, 311; vergl. auch Kolbe, J. pr. Ch. (1875) N. F. **12**, 152.

[3]) Berl. Ber. (1870) **3**, 363; vergl. auch ibid. (1871) **4**, 259.

[4]) J. pr. Ch. (1875) N. F. **11**, 385.

[5]) Beilstein und Schlun, Ann. Ch. (1865) **133**, 242. Beilstein, ibid. (1875)

löslich und krystallisirt daraus in Prismen. Von Alkohol wird es nur wenig gelöst (Beilstein). Das Barytsalz ist in Wasser reichlich löslich (100 Th. Wasser lösen 31,2 Th. wasserfreies Salz bei 18°,5), aus heissen concentrirten Lösungen wird es wasserfrei erhalten, beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt es mit 3 Mol. Krystallwasser, von denen 1 Mol. über Schwefelsäure verloren geht. (Kekulé, Beilstein.) Das Silbersalz, Quecksilbersalz und Bleisalz sind weisse Niederschläge, das Eisensalz ist ein gelber, das Kupfersalz ein grüner Niederschlag; alle Salze der schweren Metalle sind in Wasser schwer löslich. (Limpricht und v. Uslar, Chiozza.)

Aus dem nicht näher beschriebenen Methyläther konnten V. Meyer und Ador weder mit Natrium und Kohlensäure, noch mit Cyankalium eine Dicarbonsäure des Benzols (Phtalsäure) darstellen.

o-Chlorbenzoësäure-äthyläther: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ CO.OC_2H_5\\ [2]\ Cl\end{matrix}\right.$, entsteht bei der Einwirkung von Alkohol auf Ortho-chlorbenzoylchlorid und bildet ein öliges, stark lichtbrechendes, sehr angenehm obstartig riechendes Liquidum, welches constant bei 243° (Glutz) siedet. (Kekulé beobachtete 238—242°, Emmerling 237° bis 241°.)

Ortho-chlorbenzoylverbindungen.

o-Chlorbenzoylchlorid[1]) Chlorsalylchlorid: $C_7H_4Cl_2O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ CO.Cl\\ [2]\ Cl\end{matrix}\right.$.

Das Ortho-chlorbenzoylchlorid bildet sich neben Salzsäure, Phosphoroxychlorid, Salicylsäurechlorid und o-Chlorbenzotrichlorid bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Salicylsäure:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\ OH\end{matrix}\right. + 2PCl_5 = HCl + 2PCl_3O + C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.Cl\\ Cl\end{matrix}\right. .$$

Wendet man Gaultheriaöl, den Methyläther der Salicylsäure, an, so entsteht ausser den oben angeführten Producten noch Chlormethyl.

In reinerem Zustande wurde das o-Chlorbenzoylchlorid von Emmerling aus o-Chlorbenzoësäure und Phosphorpentachlorid erhalten.

Es bildet eine stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit von 1,3805 spec. Gew., welche bei 235—238° siedet. Beim Behandeln mit Wasser, leichter noch mit verdünnter Natronlauge geht es in o-Chlorbenzoësäure über; mit Alkohol liefert es o-Chlorbenzoësäure-äthyläther, mit kohlensaurem Ammoniak: o-Chlorbenzamid, mit Anilin: o-Chlorbenzanilid (Kekulé), mit p-Toluidin: o-Chlorbenz-p-toluid (Schreib).

Das Ortho-chlorbenzoylchlorid wurde zuerst 1852 von Chiozza aus Salicylsäure und Phosphorchlorid dargestellt, aber nicht rein erhalten. Er stellte aus demselben, wie oben angegeben, zuerst die o-Chlorbenzoësäure dar. Couper theilte dann später (1859) mit, dass das Reactionsproduct von Fünffachchlorphosphor auf Salicylsäure mit Wasser keine Chlorbenzoësäure, sondern vielmehr Salicyl-

---

179, 287. Kekulé, ibid. (1861) **117**, 152. V. Meyer und Ador, Berl. Ber. (1871) **4**, 259. Glutz, Ann. Ch. (1867) **143**, 196. Emmerling, Berl. Ber. (1875) **8**, 883.

[1]) Chiozza, Ann. Ch. (1852) **83**, 317; Couper, ibid. (1859) **109**, 369; Drion, ibid. (1854) **92**, 313; (1859), **109**, 373. Gerhardt, ibid. (1854) **89**, 360. Kolbe und Lautemann, ibid. (1860) **115**, 183. Glutz, ibid. (1867) **143**, 195. Kekulé, ibid. (1861) **117**, 148. Emmerling, Berl. Ber. (1875) **8**, 883. Schreib, ibid. (1880) **13**, 465.

säure liefere, dass es weder Chlorbenzoylchlorid noch Salicylchlorid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.Cl\\ [2]OH\end{matrix}\right.$, sei, sondern eine phosphorhaltige Verbindung: $C_7H_4Cl_3PO_3$.

Inzwischen (1854) hatte Drion durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Gaultheriaöl ein Chlorid erhalten, welches er mit Gerhardt als Salicylchlorid betrachtete, und von dem er annahm, dass es bei der Destillation in Chlorbenzoylchlorid übergehe.

1860 beobachteten Kolbe und Lautemann, dass aus Phosphorchlorid und Salicylsäure: Phosphoroxychlorid, Salzsäure, Salicylchlorid, Chlorsalylchlorid und o-Chlorbenzotrichlorid gebildet würden. Im folgenden Jahre zeigte Kekulé, dass, wenn man das aus Salicylsäure oder Gaultheriaöl mit Phosphorchlorid entstehende Product auf 180—200° erhitzt, nach dem Verjagen des Phosphoroxychlorids eine Substanz zurückbleibt, welche mit Wasser nur Salicylsäure und keine Chlorbenzoësäure giebt. Wird diese Substanz jedoch destillirt, so erhält man ein Chlorid, das mit Wasser in o-Chlorbenzoësäure übergeht.

Später wurde immer beobachtet, dass bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Salicylsäure, salicylsaures Natron oder Gaultheriaöl neben o-Chlorbenzoylchlorid stets (nach Glutz eine gleiche Menge) Salicylchlorid und kleine Mengen von o-Chlorbenzotrichlorid auftreten.

Neuerdings hat nun Schreib gefunden, dass bei der Einwirkung von 1 Mol. Phosphorchlorid auf 1 Mol. Salicylsäure nur Salzsäure, Phosphoroxychlorid und Salicylchlorid entsteht. Letzteres wird beim Erhitzen mit noch 1 Mol. Phosphorchlorid bei 110° nicht verändert. Das Gemenge von Phosphoroxychlorid und Salicylchlorid liefert bei der Destillation Phosphoroxychlorid, später Ortho-chlorbenzoylchlorid, welches nach Schreib nach folgender Gleichung gebildet werden soll:

$$3C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.Cl\\ [2]\,OH\end{matrix}\right. + POCl_3 = 3C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.Cl\\ [2]\,Cl\end{matrix}\right. + PO(OH)_3.$$

o-Chlorbenzamid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.NH_2\\ [2]\,Cl\end{matrix}\right.$, entsteht bei der Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak auf o-Chlorbenzoylchlorid und bildet bei 139° schmelzende Nadeln, die wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind und ohne Zersetzung destilliren. (Kekulé, Gerhardt und Drion.)

o-Chlorbenzanilid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.NH.C_6H_5\\ [2]\,Cl\end{matrix}\right.$, ist von Kekulé aus o-Chlorbenzoylchlorid und Anilin erhalten worden und krystallisirt in weissen Nadeln, die in heissem Wasser wenig, leicht in heissem Alkohol löslich sind. Es schmilzt in siedendem Wasser.

o-Chlorbenz-p-toluid: $C_{14}H_{12}ClNO = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.NH\overset{CH_3}{}\left\{\begin{matrix}[1]\\ [4]\end{matrix}\right\}C_6H_4\\ [2]\,Cl\end{matrix}\right.$, aus o-Chlorbenzoylchlorid und p-Toluidin von Schreib[1]) dargestellt, bildet farblose, bei 131° schmelzende Krystalle, die kaum in Wasser, aber leicht in Alkohol löslich sind.

Beim Eintragen in ein Gemisch von 1 Th. rauchender und 3 Th. gewöhnlicher, conc. Salpetersäure wird es in

---

[1]) Berl. Ber. (1880) **13**, 465.

o-Chlorbenz-m-nitro-p-toluid: $C_{14}H_{11}ClN_2O_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.NH\,[4] \\ [2]Cl\end{matrix}\right. \left.\begin{matrix}CH_3[1] \\ NO_2[3]\end{matrix}\right\} C_6H_3$,

verwandelt. Dieses ist unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr leicht in Eisessig löslich und bildet gelblichgrüne, bei 139° schmelzende Krystalle. Beim Kochen mit alkoholischem Kali geht es in das bei 114° schmelzende m-Nitro-p-toluidin: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CH_3 \\ [3]NO_2 \\ [4]NO_2\end{matrix}\right.$, und o-Chlorbenzoësäure über; Salpetersäure erzeugt in der Wärme ein in Alkohol schwer, in Eisessig und Chloroform leicht lösliches, bei 228° schmelzendes Dinitro-o-chlorbenz-p-toluid: $C_{14}H_{10}ClN_3O_5$, und ein sich zu Lösungsmitteln ebenso verhaltendes, bei 239° schmelzendes Trinitro-o-chlorbenz-p-toluid: $C_{14}H_9ClN_4O_7$. Zinn und Salzsäure spaltet das o-Chlorbenz-m-nitro-p-toluid in o-Chlorbenzoësäure und Diamidotoluol. Zinn und Eisessig liefert

o-Chlorbenz-m-amido-p-toluid: $C_{14}H_{13}ClN_2O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.NH\,[4] \\ [2]Cl\end{matrix}\right. \left.\begin{matrix}CH_3[1] \\ NH_2[3]\end{matrix}\right\} C_6H_3$.

Dieses ist eine einsäurige, bei 153° schmelzende Base, die in Alkohol leicht löslich ist. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid geht sie in eine Benzoylverbindung:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.NH\,[4] \\ [2]\,Cl\end{matrix}\right. \left.\begin{matrix}CH_3[1] \\ (C_6H_5.CO)NH\,[3]\end{matrix}\right\} C_6H_3,$$

über, welche aus Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, in farblosen, bei 178° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Wird die Base destillirt, so verwandelt sie sich in ein Amidin: $C_{14}H_{11}ClN_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,C{\genfrac{}{}{0pt}{}{=N\,[3]}{-NH\,[4]}} \\ [2]\,Cl\end{matrix}\right. \left.\begin{matrix}CH_3[1]\end{matrix}\right\} C_6H_3$.

Ortho-chlorbenzenylverbindungen.

o-Chlorbenzotrichlorid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CCl_3 \\ [2]Cl\end{matrix}\right.$, entsteht nach Kolbe und Lautemann[1]) neben o-Chlorbenzoylchlorid etc. (s. o.) bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Salicylsäure. Es bildet rhombische, bei 30° schmelzende Krystalle; bei 260° siedet es ohne Zersetzung. Von Wasser wird es bei 150° in o-Chlorbenzoësäure verwandelt.

o-Chlorbenzonitril[2]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CN \\ [2]Cl\end{matrix}\right.$, bildet sich bei der Einwirkung von Fünffachschwefelphosphor auf o-Chlorbenzamid und von Phosphorchlorid auf Salicylsäureamid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.NH_2 \\ [2]OH\end{matrix}\right.$, oder Salicylsäurenitril: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CN \\ [2]OH\end{matrix}\right.$. Es ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in langen, bei 43° schmelzenden Nadeln. Es siedet bei 232°. Mit verdünnter Salzsäure auf 150° erbitzt liefert es o-Chlorbenzoësäure, mit Salpeter-Schwefelsäure entsteht eine Nitroverbindung (§. 2130).

---

[1]) Ann. Ch. (1860) **115**, 195.
[2]) Henry, Berl. Ber. (1869) **2**, 493.

2091. m-Chlorbenzoësäure[1]: $C_7H_5ClO_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.OH\\ [3]\,Cl\end{matrix}\right.$. Die Metachlorbenzoësäure entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Benzoësäure. Herzog beobachtete 1840, dass Chlor von Benzoësäure im Sonnenlichte absorbirt wird, und dass hierbei eine chlorhaltige, der Benzoësäure ähnliche Säure entsteht. Scharling erhielt bei der Destillation des Harns mit Salpetersäure 1842 eine Verbindung: $C_7H_5ClO_2$, und bezeichnete sie als Chloromichmylsäure (ὄμιχμα, Harn); er bemerkte, dass dieselbe Verbindung auch bei der Einwirkung von Königswasser auf Benzoësäure erhalten werden kann. Es ist nicht zweifelhaft, dass die Entstehung dieses Körpers aus Harn auf die darin vorhandene Hippursäure und das Chlornatrium zurückzuführen ist. Von Stenhouse wurde 1845 bei der Behandlung von Benzoësäure oder Zimmtsäure mit Chlor, Chlorkalk oder chlorsaurem Kali und Salzsäure ein Gemisch von Benzoësäure und gechlorten Benzoësäuren gewonnen, aus dem er keine bestimmte Säure isoliren konnte. Dagegen zeigte Field 1848, dass man durch mehrtägiges Erhitzen von Benzoësäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure reine Monochlorbenzoësäure erhalten kann. Saint-Evre stellte 1849 durch Sättigen einer alkalischen Lösung von benzoësaurem Kalium mit Chlor reine Chlorbenzoësäure dar und nannte sie Chlor-niceïnsäure. Aus Benzoësäure, Braunstein und Salzsäure wurde sie von Hübner und Weiss 1873 erhalten.

Die Meta-chlorbenzoësäure entsteht ausserdem durch Zersetzung des m-Chlorbenzonitrils mit verdünnter Salpetersäure, des aus m-Sulfobenzoylchlorid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.Cl\\ [3]\,SO_2.Cl\end{matrix}\right.$, dargestellten Meta-chlorbenzoylchlorids mit Kalilauge (Limpricht und v. Uslar) und aus Chlorhippursäure beim Kochen mit Salzsäure oder Behandeln mit salpetriger Säure. Nach Otto bildet sie sich auch aus Benzaldehyd mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure. Griess erhielt sie neben salzsaurer m-Amidobenzoësäure bei der Behandlung von Meta-diazometa-amido-benzoësäure (§. 2183) mit Salzsäure. Nach Wroblewsky wird sie bei der Oxydation von Meta-chlortoluol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CH_3\\ [3]\,Cl\end{matrix}\right.$, mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erzeugt. v. Richter stellte aus dem bei 84° schmelzenden Para-chlornitrobenzol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,Cl\\ [4]\,NO_2\end{matrix}\right.$, durch Erhitzen mit Cyankalium in Alkohol ein Nitril dar, welches beim Verseifen in Meta-chlorbenzoësäure überging. Nach Grube wird sie aus δ-Chloramidobenzoësäure mit salpetriger Säure erhalten. Eine vergleichende Untersuchung von Chlorbenzoësäuren (nament-

---

[1]) Herzog, Berzelius Jahresb. (1840) **21**, 258. Scharling, Ann. Ch. (1842) **41**, 49; **42**, 265. Stenhouse, ibid. (1845) **55**, 1; vergl. auch E. Kopp, J. pr. Ch. (1847) **41**, 327. Field, Ann. Ch. (1848) **65**, 55. Saint-Evre, ibid. (1849) **70**, 258. Hübner und Weiss, Berl. Ber. (1873) **6**, 175. Limpricht und v. Uslar, Ann. Ch. (1857) **102**, 259. Otto, ibid. (1862) **122**, 142. Griess, ibid. (1861) **117**, 13. Wroblewsky, Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 322. v. Richter, Berl. Ber. (1871) **4**, 463. Beilstein und Schlun, Ann. Ch. (1865) **133**, 239. Grube, Berl. Ber. (1877) **10**, 1703. Bittmann, Inaug.-Dissert. Freiburg 1876.

lich Meta-chlorbenzoësäure) verschiedenen Ursprunges liegt von Beilstein und Schlun vor.

Zur Darstellung der Meta-chlorbenzoësäure wird am besten Benzoësäure mit einer berechneten Menge Chlorkalk, chlorsaurem Kalium oder Braunstein und Salzsäure behandelt.

1) Nach Otto[1]) verfährt man hierbei so, dass man Benzoësäure in einem geräumigen Kolben mit Salzsäure übergiesst und nach und nach in kleinen Portionen chlorsaures Kalium einträgt. Die Reaction verläuft ohne bemerkenswerthe Wärmeentwicklung und ruhig, von Zeit zu Zeit muss sie durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Wenn auf 10 Th. Benzoësäure und gegen 90 Th. Salzsäure 26 Th. chlorsaures Kalium verbraucht sind, so erhitzt man rasch zum Sieden und lässt erkalten. Die auskrystallisirte Chlorbenzoësäure wird in ihr Barytsalz verwandelt und dieses durch Umkrystallisiren gereinigt.

2) Man erhitzt 7 grm Benzoësäure, 5 grm guten Braunstein und 40 grm rauchende Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 150° und reinigt das Reactionsproduct durch Umkrystallisiren (Hübner und Weiss, Bittmann).

Eigenschaften. Die Meta-chlorbenzoësäure ist schwer in kaltem Wasser (in 2840 Th. bei 0°) löslich, leichter in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Aus Weingeist krystallisirt sie in kleinen, concentrisch gruppirten, bei 153° schmelzenden Nadeln. Ihr spec. Gew. ist nach Saint-Evre in geschmolzenem Zustande 1,29. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt sublimirt sie in geraden Nadeln. Sie siedet ohne Zersetzung (Saint-Evre). Im Organismus geht die Meta-chlorbenzoësäure in Meta-chlorhippursäure über (Gräbe und Schultzen[2]). Von Natriumamalgam wird sie in Benzoësäure übergeführt. Beim Schmelzen mit Kali entsteht, wie es scheint, allein Metaoxybenzoësäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.OH\\ [3]\,OH\end{matrix}\right.$ (Kolbe und Lautemann[3]), Dembey[4]), v. Richter[5]).

Aus der ammoniakalischen Lösung der Säure wird durch Chlorcalcium das Kalksalz gefällt. (Unterschied von Ortho-chlorbenzoësäure.)

Bei der Destillation der Säure mit Kalk oder Baryt entsteht nach Saint-Evre[6]) neben Benzol ein bei 292—294° siedendes, chlorhaltiges Oel von dem spec. Gew. 1,141 bei 0° (Chlornicen) und ein fester, bei 365° siedender, citronengelber Kohlenwasserstoff (Paranicen). Von dem Chlornicen und Paranicen hat Saint-Evre auch Nitro- und Amidoderivate dargestellt. Diese Körper sind wohl Abkömmlinge des später zu besprechenden Benzophenons oder des Diphenyls.

Bei der Behandlung mit Antimonpentachlorid, Chlorgemischen etc. geht die Meta-chlorbenzoësäure in α- und β-Dichlorbenzoësäure (§. 2094) über.

---

[1]) Ann. Ch. (1862) **122**, 157.
[2]) Ibid. (1867) **142**, 346.
[3]) Ibid. (1860) **115**, 186.
[4]) Ibid. (1868) **148**, 222.
[5]) Loc. cit.
[6]) Ann. Ch. (1849) **70**, 257.

Salpetersäure verwandelt sie in β- und γ-Nitro-chlorbenzoësäure (§. 2130). Rauchende Schwefelsäure liefert β-Sulfo-chlorbenzoësäure (§. 2194). Der Geschmack der m-Chlorbenzoësäure ist scharf und bitter; sie afficirt bei der Sublimation die Athmungswerkzeuge wie Benzoësäure; angezündet brennt ihr Dampf mit grüngesäumter Flamme.

Salze und Aether.

Die Salze der Meta-chlorbenzoësäure sind meistens löslich in Wasser. Das Kali- und Natronsalz bleiben beim Eindampfen der Lösung als gummiartige Massen zurück, das Ammoniaksalz verliert beim Abdampfen Ammoniak. Das Kalksalz: $(C_6H_4.Cl.CO_2)_2Ca+3H_2O$, bildet schuppige Krystalle, die in 82,7 Th. Wasser von 12° löslich sind. Das Barytsalz: $(C_6H_4.Cl.CO_2)_2Ba+4H_2O$ (Wroblewsky), bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das Kupfersalz ist ein grüner, das Bleisalz ein weisser, das Silbersalz ein aus weissen mikroskopischen Nadeln bestehender, das Eisensalz ein gelblicher Niederschlag.

Der Aethyläther: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.OC_2H_5\\ [3]\,Cl\end{matrix}\right.$, entsteht bei der Einwirkung von m-Chlorbenzoylchlorid auf Alkohol oder durch Erwärmen von m-Chlorbenzoësäure, Alkohol und Schwefelsäure und ist eine bei 245° siedende Flüssigkeit (Limpricht und v. Uslar), welche bei 10° das spec. Gew. 0,981 besitzt (St. Evre).

Die Meta-chlorbenzoglycolsäure ist weiter unten im Anschluss an die Meta-chlorhippursäure beschrieben.

Meta-chlorbenzoylverbindungen.

m-Chlorbenzoylchlorid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.Cl\\ [3]\,Cl\end{matrix}\right.$, entsteht bei der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Meta-chlorbenzoësäure oder Chinasäure[1]) oder beim Erhitzen von m-Sulfobenzoylchlorid[2]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.Cl\\ [3]\,SO_2.Cl\end{matrix}\right.$ neben schwefliger Säure und ist eine stark lichtbrechende, bei 225° siedende Flüssigkeit. Es liefert mit Wasser: Meta-chlorbenzoësäure, mit Alkohol: Meta-chlorbenzoësäureäther, mit Ammoniak: Meta-chlorbenzamid, mit Phosphorchlorid: Meta-chlorbenzotrichlorid.

m-Chlorbenzamid[3]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.NH_2\\ [3]\,Cl\end{matrix}\right.$, entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Meta-chlorbenzoylchlorid und beim Erhitzen von m-Chlorbenzonitril mit Ammoniak auf 100° und krystallisirt in Blättern, welche bei 122° schmelzen und schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich sind (St. Evre, Limpricht und v. Uslar).

m-Chlorbenzoylglycocoll, Meta-chlorhippursäure: $C_9H_8ClNO_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CONH.CH_2.COOH\\ [3]\,Cl\end{matrix}\right.$. Gasförmiges Chlor wirkt auf Hippursäure, wenigstens in wässriger Lösung, nicht substituirend ein; behandelt man aber

---

[1]) Gräbe, Ann. Ch. (1866) **138**, 197.

[2]) Limpricht und v. Uslar, ibid. (1857) **102**, 262; vergl. auch Kämmerer und Carius, ibid. (1864) **131**, 158.

[3]) Ann. Ch. (1858), **106**, 36.

Hippursäure in der Hitze mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, so findet Substitution statt. Dabei entsteht je nach den Mengenverhältnissen der angewandten Substanzen und der Dauer der Einwirkung Monochlor- oder Dichlor-hippursäure, die durch die ungleiche Löslichkeit in siedendem Wasser, oder durch wiederholtes Umkrystallisiren der Kalksalze getrennt werden können (Otto [1]). Mit der so erhaltenen Monochlorhippursäure ist diejenige Säure identisch, welche nach dem Genuss von Meta-chlorbenzoësäure im Harn enthalten ist (Gräbe und Schultzen [2]).

Die Meta-chlorhippursäure ist nicht krystallisirbar, bildet vielmehr eine zähe gelbliche Masse, die sich leicht in Alkohol, Aether und siedendem Wasser löst. Beim Kochen mit conc. Salzsäure spaltet sie sich in Glycocoll und Meta-chlorbenzoësäure. Von Salpetersäure wird sie, ohne verändert zu werden, aufgenommen; beim Einleiten von salpetriger Säure in diese Lösung entweicht Stickstoff, und es wird m-Chlorbenzoësäure und m-Chlorbenzoglycolsäure abgeschieden.

Von den Salzen der m-Chlorhippursäure sind die Verbindungen mit Kalium, Natrium und Ammonium nicht oder nur sehr schwierig krystallisirbar. Das in kleinen glänzenden Schüppchen anschiessende Kalksalz krystallisirt mit 4 Mol. H_2O. Das Bleisalz bildet Nadeln, das schwer lösliche Silbersalz ist kaum krystallinisch.

Die m-Chlorbenzoglycolsäure[3]: $C_9H_7ClO_4 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OCH_2.CO.OH \\ [3]Cl\end{cases}$, welche neben Stickstoff bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Chlorhippursäure entsteht, ist ein Substitutionsproduct der §. 2031 beschriebenen Benzoglycolsäure.

Sie bildet eine krystallinische wachsweiche Masse, welche schon bei gelindem Erwärmen zu einem dünnflüssigen Oel zerfliesst. In Wasser ist sie schwer, in Alkohol und Aether hingegen leicht löslich. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt sie in m-Chlorbenzoësäure und Glycolsäure.

In der ammoniakalischen Lösung der Säure wird durch Bleiacetat und Silbernitrat eine Fällung hervorgerufen.

Meta-chlorbenzenylverbindungen.

m-Chlorbenzotrichlorid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CCl_3 \\ [3]Cl\end{cases}$, entsteht nach Kämmerer und Carius [4]) aus Meta-chlorbenzoylchlorid und Phosphorchlorid, nach Limpricht [5]) auch beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Phosphorchlorid auf 180° neben Benzotrichlorid (§ 2071). Es ist eine farblose, bei —10° nicht erstarrende Flüssigkeit von 1,495 spec. Gew. bei 14°. Der Siedepunkt liegt nach Carius und Kämmerer

---

[1]) Ann. Ch. (1862) **122**, 129.
[2]) Ibid. (1867) **142**, 346.
[3]) R. Otto, Ann. Ch. (1862) **122**, 164.
[4]) Ann. Ch. (1864) **131**, 158.
[5]) Ibid. (1865) **134**, 57; (1866) **139**, 326.

bei 235°, nach Limpricht bei 255°. Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° geht es in Meta-chlorbenzoësäure über.

m-Chlorbenzonitril[1]: $C_6H_4\begin{cases}[1]CN\\ [3]Cl\end{cases}$. Limpricht und v. Uslar erhielten das Meta-chlorbenzonitril bei der Destillation von m-Sulfobenzamid (§ 2188) oder m-Sulfamidbenzoësäure mit Phosphorchlorid. Um die Producte zu reinigen, werden sie mit verdünnter Kalilauge destillirt. Hierbei geht das Nitril mit den Wasserdämpfen über. Es entsteht nach Griess[2]) auch bei der Destillation des Platindoppelsalzes des Meta-diazobenzonitrils: $\left[C_6H_4\begin{cases}N{=}NCl\\ CN\end{cases}\right]_2.PtCl_4$ (§ 2180) mit Soda.

Das Meta-chlorbenzonitril ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in farblosen, nach Bittermandelöl riechenden, bei 40° schmelzenden Prismen. Mit den Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure geht es in Metachlorbenzoësäure über; wird es mit Ammoniak bei 100° im geschlossenen Rohr erhitzt, so wird Meta-chlorbenzamid gebildet.

2092. p-Chlorbenzoësäure. Chlordracylsäure: $C_7H_5ClO_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [4]Cl\end{cases}$.

Die Para-chlorbenzoësäure wurde 1863 von Beilstein und Wilbrand[3]) durch Zersetzen von Para-diazo-para-amidobenzoësäure (§. 2183) mit Salzsäure neben salzsaurer Para-amidobenzoësäure zuerst erhalten. Sie entsteht auch durch Oxydation des Para-chlortoluols (Schmp. 6°,5; Sdp. 160°,5) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (Beilstein und Geitner[4]) oder auch des rohen Chlortoluols (§. 1632) mit Kaliumpermanganat neben Ortho-chlorbenzoësäure (Emmerling[5]). Beilstein und Kuhlberg[6]) gewannen sie durch Oxydation von Para-chlorbenzylalkohol (§. 1981) und Para-chlorbenzaldehyd (§. 2011), Hübner und Bente[7]) auf dieselbe Weise aus Para-chlorbenzylenchlorid (§. 2012). Es entsteht die Para-chlorbenzoësäure auch durch Oxydation des Chlorbenzols mit Braunstein und Schwefelsäure (Müller[8]), indem ein Theil des Chlorbenzols vollständig zerstört wird und den nöthigen Ameisensäurerest liefert. Diese Bildungsweise der Para-chlorbenzoësäure ist derjenigen der Benzoësäure aus Benzol durch Oxydation analog (vergl. §. 2020). Aus Para-oxybenzoësäure und Phosphorchlorid wurde sie von Ladenburg und Fitz[9]) und später von Hartmann[10]) erhalten. Beilstein und Kurbatow[11]) erzeugten sie durch

---

[1]) Ann. Ch. (1858) **106**, 35 und 42; vergl. auch Wallach und Huth, Berl. Ber. (1876) **9**, 427.
[2]) Ibid. (1869), **2**, 370.
[3]) Ann. Ch. (1863) **128**, 270.
[4]) Ibid. (1866) **139**, 336.
[5]) Berl. Ber. (1875) **8**, 880.
[6]) Ann. Ch. (1868) **146**, 328; (1868) **147**, 344.
[7]) Berl. Ber. (1873) **6**, 804.
[8]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 137.
[9]) Ann. Ch. (1867) **141**, 258.
[10]) J. pr. Ch. (1875) N. F. **12**, 204.
[11]) Berl. Ber. (1874) **7**, 488.

Entschweflung des aus Para-chloranilin erhaltenen Senföls. G. Schultz [1]) stellte sie durch Oxydation des im Anschluss an Diphenyl abzuhandelnden Para-chlordiphenyls dar. Nach H. Schmidt und G. Schultz [2]) entsteht sie auf demselben Wege auch aus dem bei 148° schmelzenden Di-para-chlordiphenyl. Kade [3]) erhielt sie in derselben Weise aus dem bei 112° schmelzenden Dichlordibenzyl.

Darstellung. Die Para-chlorbenzoësäure wird am Besten dargestellt durch Oxydation von Para-chlortoluol (1 Th.) mit 4 Th. Kaliumdichromat und 6 Th. conc. Schwefelsäure, welche man noch mit dem doppelten Vol. Wasser verdünnt. (Beilstein und Geitner). Nach Emmerling verläuft die Oxydation von 1 Th. Chlortoluol (es kann auch das rohe, noch Ortho-chlortoluol enthaltende Product dienen) mit 3 Th. Permanganat rascher (schon in 4—5 Stunden). Nach Beendigung der Reaction wird in beiden Fällen zunächst das noch unveränderte Chlortoluol mit den Wasserdämpfen abdestillirt. Hierbei bleibt bei der Oxydation mit Chromsäure die freie Para-chlorbenzoësäure zurück und wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit durch Filtration und Auswaschen mit kaltem Wasser erhalten. Ist die Oxydation mit Kaliumpermanganat ausgeführt, so wird nach dem Uebertreiben des Chlortoluols von dem ausgeschiedenen Manganoxyd abfiltrirt und das im Filtrat enthaltene Kaliumsalz mit Salzsäure zersetzt. Ist man von rohem Chlortoluol ausgegangen, so kann das Gemenge von Ortho- und Para-chlorbenzoësäure entweder durch heisses Wasser oder durch Ueberführen in die Kalksalze getrennt werden. Para-chlorbenzoësäure und ihr Kalksalz bleiben hierbei im Rückstande.

Eigenschaften. Die Para-chlorbenzoësäure ist sehr schwer (in 5288 Th. bei 10°) in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in Nadeln, die bei 237° schmelzen. Sie sublimirt in Nadeln (Emmerling), oder in Blättchen (Beilstein und Schlun [4]). Von Natriumamalgam wird sie in Benzoësäure übergeführt (Hartmann [5]). Beim Erhitzen mit Antimonpentachlorid entsteht α-Dichlorbenzoësäure (§. 2093). Salpetersäure erzeugt ε-Nitrochlorbenzoësäure (§. 2130).

Salze und Aether. Das wasserfrei krystallisirende Natronsalz ist sehr leicht, das Silbersalz schwer in Wasser löslich. Das Kalksalz: $(C_6H_4.Cl.CO_2)_2Ca + 3H_2O$, und das gut krystallisirende Barytsalz: $(C_6H_4.Cl.CO_2)_2Ba + 4H_2O$, bilden Blättchen oder Nadeln. Das Bleisalz ist ein weisser, das Eisensalz ein rothgelber Niederschlag.

Der Methyläther [6]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.OCH_3\\ [4]\,Cl\end{matrix}\right.$, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Jodmethyl und para-chlorbenzoësaurem Silber auf 100° und bildet grosse blendend weisse, bei 42° schmelzende Nadeln, die in Alkohol sehr leicht löslich

[1]) Ann. Ch. (1874) **174**, 210.

[2]) Berl. Ber. (1879) **12**, 494.

[3]) J. pr. Ch. (1879) N. F. **19**, 463.

[4]) Ann. Ch. (1865) **133**, 243.

[5]) J. pr. Ch. (1875) N. F. **12**, 204.

[6]) Emmerling, Berl. Ber. (1875) **8**, 880. Sintenis, ibid. (1871) **4**, 697. Hartmann, J. pr. Ch. (1875) N. F. **12**, 204.

sind. Der Aethyläther konnte weder aus der Säure, Alkohol und Salzsäure, noch aus dem Säurechlorid und Alkohol rein erhalten werden.

Para-chlorbenzoylverbindungen.

p-Chlorbenzoylchlorid: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO.Cl\\ [4]\,Cl\end{cases}$, ist eine schwere, an der Luft stark rauchende, lichtbrechende Flüssigkeit von 1,377 spec. Gew., die bei 220° bis 222° siedet.

p-Chlorbenzamid: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO.NH_2\\ [4]\,Cl\end{cases}$, bildet aus Aether bei 170° schmelzende Nadeln, die schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

p-Chlorbenzanilid: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CONH.C_6H_5\\ [4]\,Cl\end{cases}$, ist schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und krystallisirt in langen, bei 194° schmelzenden Nadeln.

Para-chlorbenzenylverbindungen.

p-Chlorbenzotrichlorid: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CCl_3\\ [4]\,Cl\end{cases}$, entsteht nach Beilstein und Kuhlberg [1]) beim Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Benzotrichlorid (§ 2071) und bildet eine bei 245° siedende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen mit Wasser auf 200° Para-chlorbenzoësäure und Salzsäure liefert.

p-Chlordithiobenzoësäure [2]): $C_7H_4ClS_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]\,CS.SH\\ [4]\,Cl\end{cases}$, entsteht als Kalisalz bei der Einwirkung von Schwefelkalium auf p-Chlorbenzotrichlorid und bildet in freiem Zustande ein leicht zersetzliches Oel.

Das Bleisalz krystallisirt aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff in rothen feinen Nadeln, das Quecksilbersalz bildet aus Alkohol krystallisirt grünlich gelbe, glänzende Blättchen (Engelhardt und Latschinoff).

Dichlorbenzoësäuren.

2093. α-Dichlorbenzoësäure, Meta-para-dichlorbenzoësäure: $C_7H_4Cl_2O_2 = C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [3]\,Cl\\ [4]\,Cl\end{cases}$. Wird m-Chlorbenzoësäure oder p-Chlorbenzoësäure mit Chlorkalklösung erhitzt oder mit Antimonpentachlorid bei 200° behandelt, so wird ein zweites Wasserstoffatom des Benzolrestes durch Chlor ersetzt und α-Dichlorbenzoësäure gebildet. Sie entsteht daher auch bei einer energischen Behandlung von Benzoësäure mit Chlorkalklösung, da sich hierbei zunächst fast nur Meta-chlorbenzoësäure bildet, welche bei weiterer Einwirkung in α- und β-Dichlorbenzoësäure verwandelt wird. Ebenso, wie Chlorkalklösung, wirkt chlorsaures Kali oder chromsaures Kali und Salzsäure etc. Die α-Dichlorbenzoësäure entsteht auch durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure von Dichlortoluol: $C_6H_3\begin{cases}[1]\,CH_3\\ [3]\,Cl\\ [4]\,Cl\end{cases}$ (Sdp. 196°), Dichlor-

---

[1]) Ann. Ch. (1869) **150**, 295.

[2]) Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 455.

benzylchlorid (§. 1982), Dichlorbenzalchlorid (§. 2012) oder Dichlorbenzotrichlorid (s. u.) (Beilstein, Geitner und Kuhlberg[1]). Döbner[2]) erhielt sie durch Oxydation eines bei 179° schmelzenden, gechlorten Diphenyls, welches von H. Schmidt und G. Schultz[3]) als Pentachlordiphenyl erkannt wurde. Von Beilstein und Kuhlberg wurde sie beim Erhitzen von rohem Dichlorbenzotrichlorid mit Wasser auf 200° gewonnen, ebenso von R. Schultz[4]) neben der β- und γ-Verbindung. Die α-Dichlorbenzoësäure entsteht neben Glycocoll beim Kochen der Di-chlorhippursäure mit Salzsäure. Sie wurde 1862 auf diese Weise von Otto[5]) zuerst erhalten. In demselben Jahr fand Otto, dass sie auch durch Kochen eines gelben Oels (Dichlor-benzoylchlorid), welches durch Erhitzen von β-Chlorsulfobenzoësäure (§. 2191) mit Phosphorchlorid erzeugt wird, mit Alkali erhalten werden kann.

Eigenschaften. Die α-Dichlorbenzoësäure ist schwer (in 1162,8 Th. bei 0°) in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 201° schmelzenden Nadeln. Sie ist mit den Wasserdämpfen flüchtig. Beim Erhitzen für sich sublimirt und destillirt sie unzersetzt. Durch Essigsäure wird sie aus ihren Salzen gefällt. Natriumamalgam führt sie in Benzoësäure über, mit Kalihydrat bildet sie beim Schmelzen Salicylsäure. Von rauchender Salpetersäure wird sie nach Otto in eine nicht näher untersuchte Nitroverbindung verwandelt.

Salze und Aether. Das Kalksalz: $(C_6H_3.Cl_2.CO_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in glänzenden Schuppen oder breiten Nadeln, die ihr Krystallwasser über Schwefelsäure nicht verlieren. — Das Barytsalz ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und auch in Alkohol löslich und krystallisirt in glänzenden Nadeln mit 4 Mol. H_2O, von denen 1 Mol. über Schwefelsäure entweicht. Das Eisensalz ist ein gelber Niederschlag. Das Silbersalz krystallisirt in blumenkohlartigen Formen.

Der Aethyläther: $C_6H_3.Cl_2.(CO_2.C_2H_5)$, ist eine angenehm riechende, bei 262—263° siedende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen von Dichlorbenzotrichlorid mit absolutem Alkohol auf 180° gebildet wird.

α-Dichlorbenzoylchlorid: $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]CO.Cl\\ [3]Cl\\ [4]Cl\end{array}\right.$, entsteht bei der Destillation von β-Chlor-sulfobenzoësäure (§ 2194) mit Phosphorchlorid durch Zersetzung des anfänglich gebildeten Chlorsulfobenzoylchlorids: $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CO.Cl\\ SO_2Cl\\ Cl\end{array}\right.$. Es bildet ein dickes,

---

[1]) Beilstein und Geitner, Ann. Ch. (1866) **139**, 342. Beilstein und Kuhlberg, Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 661; Ann. Ch. (1868) **146**, 320; (1869) **150**, 294; (1869) **152**, 224. Beilstein, Berl. Ber. (1875) **8**, 924; Ann. Ch. (1875) **179**, 284; vergl. Pieper, ibid. (1867) **142**, 304.

[2]) Berl. Ber. (1876) **9**, 129.

[3]) Ibid. (1879), **12**, 495.

[4]) Ann. Ch. (1877) **187**, 264.

[5]) Ibid. (1862) **122**, 147; (1862) **123**, 225.

gelbes, ohne Zersetzung bei 242° siedendes Oel, welches beim Kochen mit wässrigen Alkalien in α-Dichlorbenzoësäure übergeht. Mit Ammoniak liefert es

α-Dichlorbenzamid: $C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO.NH_2\\ [3]\,Cl\\ [4]\,Cl\end{cases}$. Dieses krystallisirt in seideglänzenden gelblichen Nadeln, die bei 133° schmelzen, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind und mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigen lassen.

α-Dichlor-benzoylglycocoll, Dichlorhippursäure[1]: $C_9H_7Cl_2NO_3$ $= C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO.NH.CH_2.CO.OH\\ [3]\,Cl\\ [4]\,Cl\end{cases}$, wird bei der Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf m-Chlorhippursäure (s. o.) erzeugt und bildet eine körnig krystallinische Masse, welche wenig in Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich ist.

Durch Kochen mit Salzsäure wird sie in Glycocoll und α-Dichlorbenzoësäure übergeführt.

Das mit 1 Mol. H_2O krystallisirende Natronsalz bildet kleine warzenförmige, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. Das Kalisalz ist ebenfalls leicht löslich. Das Ammoniaksalz verliert beim Eindampfen seiner Lösungen leicht Ammoniak. Das Kalksalz besitzt je nach der Concentration der Lösung, der Temperatur etc. verschiedenen Krystallwassergehalt (5—10 Mol. H_2O) und bildet Nadeln oder Krusten. Das Barytsalz krystallisirt mit 3 Mol. H_2O in Nadeln. Von Bleiverbindungen kennt man das neutrale, mit 4 Mol. H_2O anschiessende Salz (kleine Warzen), ausserdem noch basische Salze. Das Silbersalz ist ebenfalls krystallinisch.

Der Aethyläther der Dichlorhippursäure bildet ein gelbliches, dickflüssiges, nicht unzersetzt siedendes Oel, welches wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist. Ausserdem kennt man ein Kalkdoppelsalz der Dichlorhippursäure mit Monochlorhippursäure: $C_{18}H_{13}Cl_3N_2O_6Ca + 5H_2O$, welches wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich ist und in Nadeln krystallisirt.

α-Dichlorbenzotrichlorid: $C_6H_3\begin{cases}[1]\,CCl_3\\ [3]\,Cl\\ [4]\,Cl\end{cases}$, scheint noch nicht ganz rein dargestellt zu sein. Beilstein und Kuhlberg[2]) erhielten bei der Einwirkung von Chlor auf siedendes Dichlortoluol, welches wohl nicht aus der reinen Parametaverbindung bestand, ein Dichlorbenzotrichlorid welches bei 273° siedete und bei 21° das spec. Gew. 1,587 besass. Mit Wasser auf 200° erhitzt, ging es in α-Dichlorbenzoësäure neben andern Producten über, mit absolutem Alkohol auf 180° erwärmt in Dichlorbenzoësäure-äthyläther, welcher wohl zum grössten Theil aus der α-Verbindung bestand. Ammoniak führte das Dichlorbenzotrichlorid in Dichlorbenzamid, Salpetersäure in Nitrochlorbenzoësäure über. Mit diesem Dichlorbenzotrichlorid ist jedenfalls ein bei 270—280° siedendes Product identisch, welches sich durch Chloriren eines bei 196—198° destillirenden Dichlortoluols bildet, das nach Aronheim und Dietrich[3]) aus Toluol mit Hülfe

[1]) Otto. Ann. Ch. (1862) 122, 134.
[2]) Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. 4, 277. Ann. Ch. (1869) 150, 300.
[3]) Berl. Ber. (1875) 8, 1401.

von Molybdänchlorid erzeugt wird. Dieses so erhaltene Dichlorbenzotrichlorid liefert aber beim Erhitzen mit Wasser auf 199—200° nicht allein α-Dichlorbenzoësäure, sondern, wie R. Schultz [1]) zeigte, auch die isomeren β- und γ-Verbindungen, besteht also aus 3 isomeren (α, β und γ) Dichlorbenzotrichloriden. Wird das Gemenge der drei so erhaltenen Dichlorbenzoësäuren in die Barytsalze verwandelt, und werden letztere zum Krystallisiren gebracht, so scheidet sich zuerst das Salz der α-Säure aus, während die andern beiden Barytverbindungen in den Mutterlaugen bleiben und durch Eindampfen derselben und wiederholtes Umkrystallisiren trennbar sind. Die Unterschiede der drei isomeren Dichlorbenzoësäuren ergeben sich aus folgender Tabelle:

	Schmelzpunkt.	Barytsalze.		Verhalten der Zinksalze beim Kochen der Lösungen.	Schmelzpunkt des Amids.
		Krystallwassergehalt.	100 Th. H_2O lösen		
α-Säure	201°.	4 Mol.	bei 18° 1,10 Th.	keine Abscheidung.	133°.
β-Säure	156°.	3 Mol.	bei 16° 2,64 Th.	Abscheidung; beim Erkalten wieder Lösung.	156°.
γ-Säure	126°,5.	3½ Mol.	bei 4° 4,7 Th.		166°.

β-Dichlorbenzoësäure, Ortho-meta-dichlorbenzoësäure: $C_7H_4Cl_2O_2$ 2094.

$= C_6H_3 \begin{cases} [1]\,CO.OH \\ [2]\,Cl \\ [3]\,Cl \end{cases}$ oder $C_6H_3 \begin{cases} [1]\,CO.OH \\ [2]\,Cl \\ [5]\,Cl \end{cases}$. Die *β*-Dichlorbenzoësäure entsteht sowohl aus Ortho-chlorbenzoësäure als auch neben der *α*-Säure aus der Meta-chlorbenzoësäure bei Ersatz eines zweiten Wasserstoffatoms des Benzolrestes durch Chlor. Sie ist daher bei der Einwirkung von Chlorkalk, chlorsaurem Kali oder Kaliumdichromat und Salzsäure, Antimonpentachlorid auf Benzoësäure, Ortho-chlorbenzoësäure oder Meta-chlorbenzoësäure erhalten worden (Beilstein und Kuhlberg [2]), Beilstein [3]), Claus und Pfeifer [4]).

Nach R. Schultz [5]) entsteht sie auch neben der *α*- und *γ*-Verbindung bei der Zersetzung des bei 270—280° siedenden Dichlorbenzotrichlorids aus rohem Dichlortoluol.

Zur Darstellung empfiehlt Beilstein 4 grm Ortho-chlorbenzoësäure mit 25 ccm rauchender Salzsäure von 1,2 spec. Gew. und 2,5 grm Kaliumdichromat 3 Tage im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 180° zu erhitzen, das Reactionsproduct mit Aether zu extrahiren und den nach dem Verjagen des Aethers bleibenden Rückstand zunächst so lange mit wenig Wasser auszuziehen, bis der Schmelzpunkt etwa 146° beträgt. Sodann wird die Säure in das Barytsalz verwandelt, und dieses

[1]) Ann. Ch. (1877) **187**, 264.
[2]) Berl. Ber. (1871) **4**, 560.
[3]) Ibid. (1875) **8**, 435, 813, 925; Ann. Ch. (1875) **179**, 285.
[4]) Berl. Ber. (1872) **5**, 658; (1873) **6**, 721; Claus und Thiel, Berl. Ber. (1875) **8**, 948.
[5]) Ann. Ch. (1877) **187**, 260—274.

durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Durch letzteres Verfahren kann sie auch von etwa vorhandener Para-meta-dichlorbenzoësäure getrennt werden, die sich bildet, falls man Benzoësäure oder Meta-chlorbenzoësäure als Ausgangsmaterial genommen hat, und deren Barytsalz in Alkohol schwer löslich ist.

Die β-Dichlorbenzoësäure ist wenig in kaltem (in 1193 Th. Wasser bei 11°; 1000 Th. Wasser lösen 0,8381 Th. Säure bei 11°), leichter in heissem Wasser löslich; sie schmilzt nicht unter kochendem Wasser. Von Alkohol und Aether wird sie leicht gelöst und krystallisirt in Nadeln, die bei 156° schmelzen. Bei 301° siedet sie unzersetzt; auch ist sie etwas mit den Wasserdämpfen flüchtig. Aus ihren Salzen wird sie durch Essigsäure gefällt und durch einen Ueberschuss wieder gelöst. Durch Salpetersäure oder ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure wird sie nach Bittmann nicht angegriffen.

Das Kaliumsalz krystallisirt gut aus Alkohol. Das Barytsalz: $(C_6H_3.Cl_2.CO_2)_2Ba+3H_2O$, bildet lange dicke Nadeln, die ihr Krystallwasser langsam aber vollständig über Schwefelsäure verlieren. Es ist sehr leicht in Alkohol und auch ziemlich leicht in Wasser löslich. 1 Th. wasserfreies Salz bedarf zur Lösung

bei 14°,4: 39,79 Theile Wasser,
bei 16° : 37,86 „ „
bei 28° : 12,5 „ „

Das Kalksalz: $(C_6H_3.Cl_2.CO_2)Ca+2H_2O$, ist leicht in Wasser löslich; es krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln.

Das Kupfersalz, ein hellblauer, 2 Mol. H_2O enthaltender Niederschlag, und das 1 Mol. H_2O enthaltende Bleisalz sind in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich.

Der Aether[1]: $C_6H_3.Cl_2.(CO_2.C_2H_5)$, ist eine aromatisch riechende, bei 271° (Thermometer im Dampf) siedende Flüssigkeit von 1,3278 spec. Gew. bei 0°.

Das Amid: $C_6H_3.Cl_2.(CONH_2)$, krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden weichen Nadeln, welche wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind und bei 156° schmelzen.

2095. γ-Dichlorbenzoësäure (wahrscheinlich Para-ortho-): $C_7H_4Cl_2O_2 = C_6H_3.Cl_2.CO.OH$, wurde von R. Schultz[2] bei der Zersetzung des aus rohem Dichlortoluol erhaltenen Dichlorbenzotrichlorids mit Wasser bei 199—200° neben α- und β-Dichlorbenzoësäure gewonnen. Sie krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 126°,5 schmelzen. Mit den Wasserdämpfen ist sie flüchtig.

Das Ammoniaksalz: $C_6H_3.Cl_2.CO_2.NH_4+H_2O$, und das Kalisalz: $C_6H_3.Cl_2.CO_2K+5H_2O$, sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren in Nadeln. Das Barytsalz: $(C_6H_3.Cl_2.CO_2)_2Ba+3^1/_2H_2O$, krystallisirt aus Wasser, oder besser aus Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln, die über Schwefelsäure ihr Krystallwasser verlieren. Bei 4° löst Wasser 4,7, absoluter Alkohol 3,8 pct. von dem Salz. Das Zinksalz: $(C_6H_3.Cl_2.CO_2)_2Zn+1^1/_2H_2O$, fällt beim Kochen der concentrirten Lösung aus und löst sich wieder bei dem Erkalten auf. Das Kupfersalz ist ein blauer, in Wasser und Alkohol schwer löslicher Niederschlag.

---

[1]) Vergl. Kekulé, Ann. Ch. (1861) **117**, 155.

[2]) Ann. Ch. (1877) **187**, 260. Vergl. auch Beilstein und Kuhlberg, ibid. (1869) **152**, 229 und § 2011.

Das **Chlorid**: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}COCl\\Cl_2\end{matrix}\right.$, bildet eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei 244° siedet.

Das **Amid**: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}CO.NH_2\\Cl_2\end{matrix}\right.$, ist in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt in weissen, bei 166° schmelzenden Nadeln.

Trichlorbenzoësäuren.

2096. Von den 6 der Theorie nach möglichen Modificationen der Trichlorbenzoësäure: $C_6H_2Cl_3.CO.OH$, sind bis jetzt nur 2 dargestellt worden, von denen der einen (β-) die Constitution 1. 3. 4. 5 wegen ihrer Bildung aus Chrysanissäure (§. 2163) zukommt. Von der α-Verbindung ist nur die Stellung zweier Chloratome (3 und 4) bekannt, da sie aus Trichlortoluol und aus α-Dichlorbenzoësäure zu erhalten ist.

α-Trichlorbenzoësäure: $C_7H_3Cl_3O_2 = C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.OH\\ [3]\,Cl\\ [4]\,Cl\\ [?]\,Cl\end{matrix}\right.$, ist 1867 zuerst von Jannasch [1]) durch Oxydation von Trichlortoluol (Schmp. 75—76°; Sdp. 235°) mit Kaliumdichromat (4 Th.) und Schwefelsäure (6 Th. conc. Säure verdünnt mit dem gleichen Vol. H_2O) dargestellt worden. Sie entsteht auf dieselbe Weise auch aus Trichlorbenzylalkohol (§. 1981). Fast ohne Nebenproducte wird sie gebildet, wenn Trichlor-benzotrichlorid (Schmp. 82°, Sdp. 307—308°) mit Wasser auf 250—260° erhitzt wird. Beilstein und Kuhlberg [2]) erhielten sie auch durch lange fortgesetztes Kochen von α-Dichlorbenzoësäure (resp. Benzoësäure) mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalk.

Es empfiehlt sich hierbei die Lösung, sobald sie neutral reagirt, mit Salzsäure zu versetzen und die abgeschiedene Säure von Neuem mit Chlorkalklösung zu behandeln, bis alle Dichlorbenzoësäure in die Trichlorverbindung übergegangen ist. Zur besseren Reinigung kann schliesslich die abgeschiedene Säure in den Aethyläther verwandelt werden. Durch Abpressen wird der krystallinische Aether der Trichlorbenzoësäure von dem flüssigen der Dichlorbenzoësäure befreit und durch Kochen mit alkoholischem Kali zerlegt.

Die α-Trichlorbenzoësäure ist fast unlöslich in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht jedoch in Alkohol löslich und sublimirt in langen feinen, bei 163° schmelzenden Nadeln. Salpetersäure liefert eine Nitro-trichlorbenzoësäure (§ 2130).

Die Salze sind in Wasser meist löslich und krystallisiren in Nadeln. Das **Ammoniaksalz** enthält $1H_2O$, das **Kalksalz** $2H_2O$; das in Wasser ziemlich lösliche **Barytsalz** krystallisirt mit 7 Mol. H_2O, das **Strontiansalz** mit $4H_2O$. Das **Bleisalz** und **Silbersalz** bilden weisse, in kaltem Wasser wenig lösliche Niederschläge. Das **Kupfersalz** ist grün und in Wasser unlöslich.

---

[1]) Ann. Ch. (1867) **142**, 301; Zeitschr. f. Ch. (1867) N. F. **3**, 404.

[2]) Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 562, 663; (1869) N. F. **5**, 526. Ann. Ch. (1869) **152**, **234**. Vergl. auch Pfeiffer, Inaug.-Dissert. Freiburg 1872, 9.

Der α-Trichlorbenzoësäure-äthyläther: $C_6H_2.Cl_3(CO_2.C_2H_5)$, bildet lange weisse, bei 65° schmelzende Nadeln, die in Alkohol löslich sind und obstartig riechen.

α-Trichlorbenzoylchlorid: $C_6H_2\left\{\begin{matrix}CO.Cl\\Cl_3\end{matrix}\right.$, ist leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff und krystallisirt in bei 41° schmelzenden Krystallen. Es siedet unzersetzt bei 272°.

α-Trichlorbenzamid: $C_6H_2\left\{\begin{matrix}CO.NH_2\\Cl_3\end{matrix}\right.$, krystallisirt aus Benzol in weissen, bei 167°,5 schmelzenden Nadeln, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind.

α-Trichlorbenzotrichlorid: $C_6H_2\left\{\begin{matrix}CCl_3\\Cl_3\end{matrix}\right.$, wurde von Beilstein und Kuhlberg [1]) aus Trichlortoluol durch so langes Einleiten von Chlor in der Siedehitze, als noch Absorption erfolgte, erhalten. Es ist löslich in Alkohol und krystallisirt in Nadeln, die bei 82° schmelzen. Es siedet unzersetzt bei 307—308°. Wird es mit Wasser auf 250—260° erhitzt, so entsteht Salzsäure und α-Trichlorbenzoësäure.

2097. β-Trichlorbenzoësäure: $C_7H_3Cl_3O_2 = C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]\ CO.OH\\ [2]\ Cl\\ [4]\ Cl\\ [5]\ Cl\end{matrix}\right.$, entsteht nach H. Salkowsky [2]) neben Stickstoff, Kohlensäure und Salmiak bei neunstündigem Erhitzen von Chrysanissäure (§. 2163) mit rauchender Salzsäure auf 200—210°. Nach Beendigung der Reaction wird mit Wasser verdünnt, abfiltrirt, ausgewaschen, und der Rückstand wiederholt in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt und schliesslich aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Durch Kochen eines Salzes mit Thierkohle und durch Sublimation wird die Substanz ganz rein dargestellt. Die Ausbeute beträgt etwa 25 pct.

Die β-Trichlorbenzoësäure ist fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig in heissem Wasser und Schwefelkohlenstoff löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol und sublimirt schon bei niedriger Temperatur in langen glänzenden, bei 203° schmelzenden Nadeln. Mit den Wasserdämpfen ist sie etwas flüchtig.

Das Barytsalz: $(C_6H_2.Cl_3.CO_2)_2Ba + 4H_2O$, das Kalksalz: $(C_6H_2.Cl_3.CO_2)_2Ca + 6H_2O$, und das Silbersalz: $C_6H_2.Cl_3.CO_2Ag$, sind in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und krystallisiren in Nadeln.

Der Aethyläther bildet feine, in Alkohol lösliche, bei 86° schmelzende Nadeln.

β-Trichlorbenzoylchlorid: $C_6H_2\left\{\begin{matrix}CO.Cl\\Cl_3\end{matrix}\right.$, ist leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich und krystallisirt in harten, bei 36° schmelzenden Nadeln; mit Ammoniak geht es in

---

[1]) Ann. Ch. (1869) **150**, 305.
[2]) Ibid. (1872) **163**, 28.

β-Trichlorbenzamid: $C_6H_2\begin{cases}CO.NH_2\\Cl_3\end{cases}$, über, welches unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff ist und in kleinen weissen, bei 176° schmelzenden Nadeln erhalten werden kann. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Tetrachlorbenzoësäuren.

2098. Wenn in der Benzoësäure 4 Atome Wasserstoff durch Chloratome vertreten sind, so entsteht eine Säure von der Zusammensetzung: C_6HCl_4. COOH. Der Theorie nach können 3 verschiedene Verbindungen von dieser Formel existiren, nämlich — die Carboxylgruppe gleich 1 gesetzt — 1. 2. 3. 4. 5, 1. 2. 3. 4. 6 und 1. 2. 3. 5. 6.

Bisher sind 2 Verbindungen von der Formel einer Tetrachlorbenzoësäure erhalten worden, es ist jedoch nicht bekannt, ob dieselben identisch oder isomer sind. Die eine entsteht nach Beilstein[1]) beim Erhitzen von Ortho-chlorbenzoësäure mit der sechsfachen Menge Antimonpentachlorid auf 230°; ihr Barytsalz krystallisirt aus Alkohol mit $4H_2O$ in Nadeln. Da bei der Einwirkung von Chlor auf die Orthosäure zunächst β-Dichlorbenzoësäure gebildet wird, so enthält diese Tetrachlorbenzoësäure ein Atom Chlor in der Ortho- und eins in der Metastellung.

Nach Beilstein und Kuhlberg[2]) entsteht bei dem Behandeln von siedendem Tetrachlortoluol (Schmp. 91—92°; Sdp. 271°) mit Chlor und beim Erhitzen von Trichlorbenzotrichlorid mit Antimonchlorid ein Tetrachlorbenzotrichlorid: $C_6HCl_4.CCl_3$, welches bei 104° schmilzt und bei 316° unzersetzt siedet. Dasselbe geht beim Erhitzen mit Wasser auf 280° in eine bei 187° schmelzende Tetrachlorbenzoësäure über, deren Barytsalz feine weisse Nadeln bildet.

Eine Pentachlorbenzoësäure ist bisher noch nicht erhalten worden. Aus dem Pentachlorbenzylalkohol (§ 1981) konnte sie durch Oxydation mit Chromsäure nicht dargestellt werden, da derselbe bei dieser Reaction vollständig verbrannt wird.

Monobrombenzoësäuren.

2099. o-Brombenzoësäure: $C_7H_5BrO_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]\ CO.OH\\ [2]\ Br\end{cases}$. Die Ortho-brombenzoësäure ist wohl zuerst von Griess[3]) aus salpetersaurer Ortho-diazobenzoësäure (§. 2178) erhalten, aber nicht näher untersucht worden. V. v. Richter[4]) stellte sie später ebenfalls auf diese Weise, dann auch aus Meta-bromnitrobenzol (Schmp. 56°) dar. Nach Zincke[5]) entsteht sie durch Oxydation des

---

1) Ann. Ch. (1875) **179**, 286.

2) Ibid. (1869) **152**, 245.

3) Ibid. (1865) **135**, 121.

4) Berl. Ber. (1871) **4**, 464; (1872) **5**, 428; vergl. W. Dietz, Städel's Jahresb. (1875) **3**, 236.

5) Berl. Ber. (1874) **7**, 1502.

Ortho-bromtoluols, nach Strasser und G. Schultz[1]) durch Oxydation des Ortho-bromdiphenyls, Böttinger[2]) erhielt sie auch in kleiner Menge ($^1/_{20}$ pct.) neben der Metaverbindung beim Bromiren von Benzoësäure.

Darstellung. 1) Um die Ortho-brombenzoësäure aus Ortho-diazobenzoësäure zu erhalten, wird das salpetersaure Salz der Anthranilsäure (Orthoamidobenzoësäure; vergl. §. 2134) mit salpetriger Säure bis zur Lösung behandelt und mit Bromwasser versetzt, wobei das so gebildete Perbromid: $C_6H_4<^{COOH}_{N_2Br_3}$, in rothen Krystallen ausfällt. Beim Uebergiessen des letzteren mit 88—96 procentigem Alkohol und gelindem Erwärmen tritt unter Stickstoffentwicklung und Freiwerden von Brom die Bildung der Brombenzoësäure ein, welche nach dem Zerstören von etwa gebildetem Aethyläther mittelst alkoholischen Kalis in das Ammoniaksalz verwandelt und durch Kochen desselben mit Thierkohle gereinigt wird. 2) Das bei 56° schmelzende Meta-bromnitrobenzol (§. 1650) liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit 2 Aeq. Cyankalium auf 180—200° neben kohlensaurem Ammonium, freiem Ammoniak und salpetriger Säure ein nicht näher untersuchtes Nitril: $C_6H_4\begin{cases}CN\\Br\end{cases}$, welches mit Kali verseift wird. Aus dem Kaliumsalz wird die Säure mit Salzsäure abgeschieden und, wie oben angegeben, gereinigt. Die Ausbeute beträgt 40 pct. vom Bromnitrobenzol. Nebenbei wird auch wenig Para-brombenzoësäure (Trennung durch die Baryumsalze) gebildet (v. Richter). W. Dietz erhielt nach dieser Methode neben sehr viel harzigen Substanzen und einer nur kleinen Menge Ortho-brombenzoësäure ebenfalls etwas Para-brombenzoësäure. 3) Da Ortho- und Para-brombenzoësäure leicht vermöge ihrer Baryumsalze trennbar sind, so kann zur Oxydation rohes (die Paraverbindung enthaltendes) Ortho-bromtoluol verwendet werden. Als Oxydationsmittel dient mit 3—4 Vol. Wasser verdünnte rohe Salpetersäure, mit welcher die Bromide 2 Tage am aufsteigenden Kühler gekocht werden. Nach dem Abdestilliren etwa unverändert gebliebenen Bromtoluols lässt man den Rückstand erkalten, wobei fast alle Para-brombenzoësäure auskrystallisirt. Beim Einengen des mit Soda oder Ammoniak neutralisirten Filtrates auf $^1/_4$ Vol. und Versetzen mit Salzsäure scheidet sich die grösste Menge der Orthosäure ab, während nur ein kleiner Theil, gemengt mit etwas nitrirter Säure, in den Mutterlaugen bleibt. Die abgeschiedene Säure wird am besten durch Ueberführung in das Baryumsalz und Umkrystallisiren des letzteren aus heissem Alkohol von 80 pct. gereinigt (Zincke). Als Oxydationsmittel kann man sich auch des übermangansauren Kalis bedienen (Rhalis[3]).

Eigenschaften. Die Ortho-brombenzoësäure krystallisirt aus Wasser in langen, weissen, seideglänzenden Nadeln, die bei 150° schmelzen und unzersetzt in feinen Blättchen sublimiren. In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, leicht jedoch in heissem Wasser, sowie in Alkohol, Aether und Chloroform. Mit den Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert sie nach v. Richter Salicylsäure, nach Zincke, der vielleicht bei einer anderen Temperatur arbeitete, eine Verbindung, die mit Eisenchlorid einen amorphen gelblichen Niederschlag neben

[1]) Berl. Ber. (1881) **14**, 612.
[2]) Berl. Ber. (1874) **7**, 1779. Anm.
[3]) Ann. Ch. (1879) **198**, 102.

einer schwachen Salicylsäurereaction (violette Färbung) giebt. Mit ameisensaurem Natrium verschmolzen, geht sie in Benzoësäure über (v. Richter). Salpetersäure liefert in der Kälte α-Nitrobrombenzoësäure; in der Wärme entsteht eine andere, in Blättchen krystallisirende Säure, die wahrscheinlich eine Dinitroverbindung ist (Burghard [1]).

Salze und Aether. Die Ortho-brombenzoësäure ist wie die Benzoësäure einbasisch. Von ihren Salzen sind die der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser leicht löslich und werden auch zum Theil von Alkohol leicht gelöst; durch Kohlensäure erleiden einige in alkoholischer Lösung Zersetzung. Die Salze der schweren Metalle sind in Wasser meistens schwer löslich.

Das Kalisalz krystallisirt mit 2 Mol. H_2O in grossen, luftbeständigen, klinorhombischen Tafeln, die bei 245° unzersetzt schmelzen. Ebenso krystallisirt das Natriumsalz aus Wasser, aus Alkohol hingegen in kleinen fettglänzenden Blättchen. Das Kalksalz: $(C_6H_4.Br.COO)_2Ca + 3H_2O$, bildet krystallinische Krusten, Das Barytsalz: $(C_6H_4.Br.COO)_2Ba$, krystallisirt aus Wasser, in dem es zum Unterschiede von seinen Isomeren sehr leicht löslich ist, in wasserfreien Warzen, aus Alkohol in langen Nadeln von der Zusammensetzung: $(C_6H_4.Br.COO)_2Ba + 2C_2H_5OH$. Beim Einleiten von Kohlensäure fällt die Hälfte des Baryums als Carbonat aus. Das Silbersalz bildet einen weissen, am Lichte sowie beim Kochen mit Wasser sich schwärzenden Niederschlag. Das Bleisalz krystallisirt aus alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Krystallalkohol in feinen seideglänzenden, bei 180° schmelzenden Nadeln. Das Kupfersalz: $(C_6H_4.Br.CO_2)_2Cu + H_2O$, wurde in intensiv grünen, bei 257° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen erhalten; aus Alkohol krystallisirt es in grünen Nadeln. Wird die alkoholische Lösung gekocht, so fällt ein himmelblau gefärbtes, basisches Salz: $C_6H_4.Br.CO_2Cu.OH$, nieder, welches auch in heissem Wasser unlöslich ist.

Der Methyläther: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OCH_3\\ [2]Br\end{matrix}\right.$, ist eine in Wasser unlösliche, bei 246—247° siedende Flüssigkeit von aromatischem Geruch.

Der Aethyläther: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OC_2H_5\\ [2]Br\end{matrix}\right.$, siedet bei 254—255° und ist ebenfalls flüssig.

Das Anilid [2]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.NH.C_6H_5\\ [2]Br\end{matrix}\right.$, entsteht beim Kochen von Orthobrombenzoësäure mit Anilin; es ist sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt aus letzterem in farblosen, bei 141—142°,5 schmelzenden Nadeln; mit den Wasserdämpfen ist es sehr schwer destillirbar.

m-Brombenzoësäure: $C_7H_5BrO_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [3]Br\end{matrix}\right.$. Die Meta-brombenzoësäure wurde schon 1838 von Peligot [3]) und dann von Müller [4]) durch Behandlung von benzoësaurem Silber mit Brom dargestellt. Jedoch haben Beide, ebenso wie 1842 Herzog [5]), welcher Benzoësäure im Sonnenlichte mit 2100.

---

[1]) Vergl. besonders Rhalis, Ann. Ch. (1879) **198**, 104.
[2]) E. Hintzmann, Inaug.-Dissert., Hannover, 1876, 12.
[3]) Ann. Ch. (1838) **28**, 246.
[4]) Compt. rend. (1850) **30**, 325.
[5]) Berzelius, Jahresb. (1842) **21**, 258.

Brom zusammenbrachte, nicht die reine Verbindung gewonnen. In reinem Zustande wurde die m-Brombenzoësäure erst 1869 von Reinecke[1]) beim Erhitzen von Benzoësäure, Brom und Wasser dargestellt. Letzterer versuchte sie auch aus Benzamid (§. 2046) auf dieselbe Weise zu erhalten; aber erst später wurde diese Reaction von Hübner und Friedburg[2]) mit besserem Erfolge ausgeführt. Nach ihnen entsteht beim Erwärmen von Benzamid mit der berechneten Menge Brom und Wasser auf 120° neben wenig Bromanil (§. 1855) nur Bromammonium und m-Brombenzoësäure:

$$C_6H_5.CO.NH_2 + Br_2 + H_2O = C_6H_4Br.COOH + NH_4Br.$$

Nach Wroblewsky[3]) entsteht Meta-brombenzoësäure auch bei der Oxydation von Meta-bromtoluol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Griess[4]) erhielt sie beim Kochen des aus Meta-diazobenzoësäure (§. 2180) dargestellten Perbromids mit Alkohol und, neben bromwasserstoffsaurer m-Amidobenzoësäure, beim Behandeln von m-Diazo-m-amidobenzoësäure (§. 2183) mit Bromwasserstoffsäure oder Brom.

V. v. Richter[5]) beobachtete, dass beim Erhitzen von p-Bromnitrobenzol (Schmp. 125°; vergl. §. 1650) mit Cyankalium in Alkohol auf 180° ein Nitril entsteht, welches beim Verseifen m-Brombenzoësäure liefert. Dieselbe Säure erhielt Wurster[6]) neben Isophtalsäure bei achtstündigem Erwärmen von m-Dibrombenzol (20 grm) mit dem gleichen Gewicht Chlorkohlensäureäther (§. 1005) und 7 grm Natrium (als einprocentiges Amalgam) am aufsteigenden Kühler. Nach Emmerling und Engler[7]) entsteht sie auch bei der Oxydation von gebromtem Acetophenon mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure. Jackson[8]) gewann sie auf dieselbe Weise aus m-Brombenzylbromid (§. 1983).

Darstellung. 1) Nach der Methode von Peligot setzt man trocknes benzoësaures Silber in verschlossenen Gefässen der Einwirkung von Bromdampf im Sonnenlichte aus, bis über dem oft geschüttelten Silbersalz Bromdampf sichtbar wird. Aus dem hellgelben, Bromsilber enthaltenden Gemisch zieht man die organischen Substanzen mit Aether aus, destillirt letzteren ab und kocht den Rückstand längere Zeit mit Wasser, um die etwa noch vorhandene Benzoësäure zu verjagen. Hierauf stellt man durch Kochen mit Baryumcarbonat das Barytsalz dar, reinigt dasselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren und setzt schliesslich durch Salzsäure die Säure in Freiheit (Hübner und Angerstein[9]). 2) Zur Darstellung grösserer Mengen von Meta-brombenzoësäure ist jedenfalls das von Reinecke in Vorschlag gebrachte und namentlich von Hübner, Petermann, Friedburg und

---

[1]) Zeitschr. f. Ch. (1865) N. F. **1**, 116; (1866) N. F. **2**, 367; (1869) N. F. **5**, 109.
[2]) Ann. Ch. (1871) **158**, 26.
[3]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 322.
[4]) Ann. Ch. (1860) **113**, 336; (1861) **117**, 24; (1865) **135**, 121.
[5]) Berl. Ber. (1871) **4**, 462.
[6]) Berl. Ber. (1873) **6**, 1486; Ann. Ch. (1875) **176**, 149.
[7]) Berl. Ber. (1871) **4**, 148.
[8]) Ibid. (1876) **9**, 932.
[9]) Ann. Ch. (1871) **158**, 4.

v. Richter vielfach erprobte Verfahren das geeignetste. Man erhitzt Benzoësäure mit Wasser und der abgewogenen Menge (2 Mol.) Brom in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit auf 100° (nach v. Richter auf 130—140°), bis das Brom beinahe verschwunden ist. Der schliesslich fest gewordene Röhreninhalt wird nach dem Erkalten entweder durch öfteres Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder besser durch Ueberführen in das Barytsalz und Reinigen des letzteren von Benzoësäure, bromreicheren Säuren und kleinen Mengen Bromanil befreit.

Eigenschaften. Die Meta-brombenzoësäure ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Holzgeist und Aether löslich und krystallisirt in platten, bei 155° schmelzenden Nadeln, die über ihren Schmelzpunkt erhitzt sublimiren. Ueber 280° destillirt sie unzersetzt (nach Riche [1]) sogar beim Erhitzen mit Bimstein); mit Kalk destillirt wird sie in Benzol verwandelt. Angezündet verbrennt sie mit grüngesäumter Flamme.

Umwandlungen und Zersetzungen. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes der Meta-brombenzoësäure mit ameisensaurem Natrium entsteht nach Ador und Meyer [2]) Isophtalsäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [3]CO.OH\end{matrix}\right.$. Wird die Säure mit Kali [3]) geschmolzen, so wird der Hauptsache nach (70 pct. der theoretischen Ausbeute) Oxybenzoësäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [3]OH\end{matrix}\right.$, gebildet (v. Barth, v. Richter), daneben kleine Mengen von Salicylsäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [2]OH\end{matrix}\right.$, (Kekulé, Friedburg, Hübner) und wahrscheinlich auch etwas Para-oxybenzoësäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [4]OH\end{matrix}\right.$.

Aus der Bildung von Salicylsäure schliesst v. Richter auf die Gegenwart von 2 isomeren Brombenzoësäuren in dem Reactionsproduct von Brom auf Benzoësäure. Dagegen wiesen Hübner und Petermann [4]) und Friedburg nach, dass hierbei nur eine Brombenzoësäure entsteht. Böttinger [5]) erhielt bei der angeführten Darstellungsweise neben 200 grm Meta-brombenzoësäure 0,1 grm einer Säure, die sich wie Ortho-brombenzoësäure verhielt.

Bei längerem Erhitzen der Meta-brombenzoësäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium bei 100° wird das Bromatom eliminirt und Chlorbenzoësäure gebildet (Reinecke); mit Brom entsteht zunächst α-Dibrombenzoësäure, dann α-Tribrombenzoësäure, schliesslich Pentabrombenzoësäure. Chlorjod wirkt nach Schützenberger und Sengenwald [6]) auf das Natriumsalz der Meta-brombenzoësäure ein unter Bildung von Kohlensäure, Jod, Brombenzoësäure und Jodbenzol; daneben wird ein Körper erzeugt, der wahrscheinlich Brom-

---

1) Ann. Ch. (1862) **121**, 357.

2) Ador und Meyer, ibid. (1871) **159**, 16.

3) v. Barth, ibid. (1868) **148**, 32; (1871) **159**, 235; (1872) **164**, 144. v. Richter, Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 456. Berl. Ber. (1871) **4**, 462. Kekulé, Ann. Ch. (1861) **117**, 163. Friedburg, ibid. (1871) **158**, 23.

4) Ann. Ch. (1869) **149**, 131.

5) Berl. Ber. (1874) **7**, 1779. Anm.

6) J. pr. Ch. (1863) **88**, 6.

benzoësäure-phenyläther: $C_6H_4Br.(COO.C_6H_5)$, ist. Von Salpetersäure wird die Meta-brombenzoësäure in 2 Ortho-nitro-meta-brombenzoësäuren (β- und γ-Nitrobrombenzoësäure) verwandelt (Hübner, Ohly und Philipp[1]). Schwefelsäureanhydrid führt die Meta-brombenzoësäure in eine Sulfosäure über (§. 2195).

Salze und Aether[2]).

Von den Salzen der Meta-brombenzoësäure sind die der Alkalien in Wasser leicht löslich. Das Ammoniaksalz soll nach Alexejeff beim Erhitzen mit alkoholischem Kali m-Amidobenzoësäure (§ 2135) liefern. Das Kalksalz: $(C_6H_4.Br.CO_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt aus Wasser und Alkohol in schlecht ausgebildeten Nadeln. Das in Wasser schwer lösliche Barytsalz: $(C_6H_4.Br.CO_2)_2Ba + 4H_2O$, bildet kleine farblose platte Nadeln. Die Salze des Zinks, Kobalts, Nickels, Quecksilberoxyds, Silbers sind in Wasser löslich; die des Bleis, Kupfers und Quecksilberoxyduls sehr schwer löslich (Peligot).

Der aus dem Silbersalz mit Jodmethyl dargestellte Methyläther: $C_6H_4.Br.(CO_2.CH_3)$, krystallisirt nach Ador und V. Meyer aus Alkohol in harten durchsichtigen Tafeln, welche bei 31—32° schmelzen. Beim Behandeln mit Jodmethyl und Natrium oder Silber liefert er keinen Toluylsäureäther.

Der Meta-brombenzoësäure-äthyläther, aus Meta-brombenzoësäure, Alkohol und Salzsäuregas erhalten, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 259° siedet (Engler).

Der im rhombischen System krystallisirende Phenyläther[3]): $C_6H_4\begin{cases}CO.OC_6H_5\\Br\end{cases}$, schmilzt bei 65°.

m-Brombenzoylverbindungen[4]).

m-Brombenzoylchlorid: $C_7H_4BrClO = C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\[3]Br\end{cases}$, ist von Hübner und Müller aus Meta-brombenzoësäure und Phosphorchlorid erhalten worden und bildet ein stark lichtbrechendes, bei 239° siedendes Oel, welches nach gedämpften Rüben riecht. Es zersetzt sich leicht mit Wasser.

m-Brombenzoësäureanhydrid: $C_{14}H_8Br_2O_3 = \begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}[3]Br\\[1]CO\end{cases}\\C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\[3]Br\end{cases}\end{matrix}\!\!>O$, entsteht neben einem Gase (Sauerstoff oder Br_2O) beim Behandeln von trocknem m-brombenzoësaurem Silber mit Bromdampf. Eine höher bromirte Säure wird hierbei nicht gebildet (Reinecke, Hübner).

m-Brombenzamid: $C_7H_6BrNO = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.NH_2\\[3]Br\end{cases}$. Das Meta-brombenzamid wird nach Engler bei 24-stündigem Erhitzen von Meta-brombenzoësäureäther mit einem Gemisch von 1 Vol. alkoholischem und 2 Vol. wässrigem Ammoniak auf 130—140° erhalten. Es ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich und

---

[1]) Ann. Ch. (1867) **143**, 234.

[2]) Alexejeff, Zeitschr. f. Ch. (1861) **4**, 586. Ador und Meyer, Ann. Ch. (1871) **159**, 14. Engler, Berl. Ber. (1871) **4**, 707.

[3]) Zeitschr. f. Kryst. (1880) **4**, 334.

[4]) Hübner und Müller, Zeitschr. f. Ch. (1871) N. F, **7**, 301; vergl. Berl. Ber. (1871) **4**, 707. J. Maier, Zeitschr. f. Ch. (1865) N. F. **1**, 415.

krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 150° schmelzen und höher erhitzt unzersetzt sublimiren. Bei längerem Erhitzen mit Wasser liefert es m-Brombenzoësäure.

m-Brombenzoylglycocoll, Meta-bromhippursäure: $C_9H_8BrNO_3 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.NH.CH_2.COOH\\ [3]Br\end{cases}$, wird nach J. Maier[1]) bei Behandlung einer siedenden alkoholischen Lösung von Hippursäure mit Brom erhalten. Sie bildet weisse, in Wasser, Alkohol und Aether schwer lösliche Nadeln, welche mit grosser Leichtigkeit schon beim Liegen an feuchter Luft Brom abgeben. (Sie ist vielleicht kein wahres Substitutionsproduct der Hippursäure.) Ihr Kalium- und Natriumsalz sind nicht krystallisirbar, das Kalksalz bildet schwer lösliche Nadeln.

Meta-brombenzonitril: $C_6H_4\begin{cases}[1]CN\\ [3]Br\end{cases}$, entsteht nach Engler[2]) bei der Destillation von Meta-brombenzamid mit Phosphorsäureanhydrid und bildet eine feste krystallinische, in Alkohol und Aether leicht lösliche Masse, die bei 38° schmilzt und bei 225° siedet.

p-Brombenzoësäure, Bromdracylsäure: $C_7H_5BrO_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [4]Br\end{cases}$. 2101.

Die Para-brombenzoësäure ist, analog wie die beiden isomeren Verbindungen, beim Kochen von Para-diazobenzoësäureperbromid mit Alkohol dargestellt und überhaupt zuerst von Griess[3]) auf diesem Wege erhalten worden. Sie entsteht ferner durch Oxydation aller derjenigen Benzolderivate, welche ausser einem Bromatom nur noch eine in der Parastellung befindliche, zur Carboxylgruppe oxydirbare Seitenkette enthalten. Daher konnte sie aus Para-bromtoluol durch Oxydation erhalten werden (Hübner, Ohly und Philipp[4]) und wird auf diese Weise am vortheilhaftesten dargestellt. Als Oxydationsmittel dient verdünnte Salpetersäure, Kaliumdichromat (4 Th.) und Schwefelsäure (6 Th. conc. verdünnt mit 3 Vol. H_2O) oder Eisessig und Chromsäure. Die Para-brombenzoësäure entsteht ferner durch Oxydation von p-Brombenzylbromid (§. 1983), von Para-bromäthylbenzol (Fittig und König[5]) (vergl. §. 1639), Para-bromcumol (E. Meusel[6]), Dibromdibenzyl (Leppert[7]), Para-bromdiphenyl, Para-brom-para-nitrodiphenyl und Di-para-bromdiphenyl (G. Schultz[8]). Auf derselben Reaction beruht auch ihre Bildungsweise aus Toluol beim Erhitzen desselben mit 6 Aeq. Brom auf 170—200° (Meusel). Weith und A. Landolt[9]) erhielten das Nitril der Para-brombenzoësäure bei der Entschweflung von

[1]) J. pr. Ch. (1866) **97**, 58.
[2]) Berl. Ber. (1871) **4**, 707.
[3]) Ann. Ch. (1865) **135**, 121.
[4]) Ibid. (1867) **143**, 247; vergl. auch Étard, Berl. Ber. (1879) **12**, 373.
[5]) Ann. Ch. (1867) **144**, 283.
[6]) Zeitschr. f. Ch. (1867) N. F. **3**, 322.
[7]) Berl. Ber. (1876) **9**, 17.
[8]) Ann. Ch. (1874) **174**, 209, 216, 219.
[9]) Berl. Ber. (1875) **8**, 715.

Para-bromphenylsenföl mit Kupferpulver und stellten aus demselben die Säure dar. Halberstadt[1]) zeigte, dass beim Erhitzen von p-Nitrobenzoësäure mit Brom auf 270—290° vorzugsweise p-Brombenzoësäure und Tetrabrombenzol entstehen, während p-Dibrombenzol und m-p-Dibrombenzoësäure nur in geringer Menge auftreten.

Die Para-brombenzoësäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether ist sie ziemlich löslich und krystallisirt in feinen, farblosen, bei 251° schmelzenden Nadeln. Sie sublimirt unzersetzt; mit den Wasserdämpfen ist sie nur wenig flüchtig. Mit Brom geht sie in α-Dibrombenzoësäure über. Salpetersäure verwandelt sie in δ-Nitrobrombenzoësäure (§. 2131). Rauchende Schwefelsäure liefert zwei Sulfosäuren (§. 2195).

Verbindungen der Para-brombenzoësäure.

Das Kalksalz: $(C_6H_4.Br.COO)_2Ca + 1^1/_2H_2O$, bildet sternfömig gruppirte Nadeln (Fittig und König), das Barytsalz: $(C_6H_4.Br.CO_2)_2Ba$, ist in Wasser löslich und krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen (Hübner, Ohly und Philipp; Weith und Landolt). Das Silbersalz: $C_6H_4.Br.CO_2.Ag$, ist ein weisser, in Wasser sehr schwer, in Alkohol etwas leichter löslicher, voluminöser Niederschlag, der aus Lösungsmitteln in Nadeln erhalten werden kann.

Der Aethyläther: $C_6H_4Br.CO_2.C_2H_5$, ist eine angenehm riechende Flüssigkeit.

p-Brombenzanilid[2]): $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.NH.C_6H_5\\ [4]Br\end{cases}$, bildet farblose, bei 197° schmelzende Blättchen; es entsteht aus dem ebenfalls krystallisirenden Chlorid der p-Brombenzoësäure. Nach Hintzmann[3]) wird es auch beim Erwärmen von p-Brombenzoësäure und Anilin gebildet. Mit den Wasserdämpfen ist es nicht destillirbar.

Dibrombenzoësäuren.

2102. Von den 6 möglichen Modificationen sind wahrscheinlich 5 bekannt.

α-Dibrombenzoësäure, Meta-para-dibrombenzoësäure: $C_6H_4Br_2O_2$ $= C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]Br\\ [4]Br\end{cases}$. Sie entsteht nach Hübner und Angerstein[4]) aus Benzoësäure und der berechneten Menge Brom. Burghard[5]) erhielt sie durch Oxydation des aus Toluol, Brom und Jod im Sonnenlichte dargestellten, bei 240° siedenden Dibromtoluols: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [3,4]Br_2\end{cases}$, in Eisessig mit Chromsäure. Sie entsteht nach Burghard auch wenn man in der δ-Amidobrombenzoësäure:

[1]) Berl. Ber. (1881) **14**, 910.
[2]) Raveill, Berl. Ber. (1877) **10**, 1707.
[3]) Inaug.-Dissert., Hannover 1876, 15.
[4]) Ann. Ch. (1871) **158**, 1.
[5]) Berl. Ber. (1875) **8**, 558, 560; vergl. ibid. (1880) **13**, 970.

$C_6H_3 \begin{cases} [1]CO.OH \\ [3]NH_2 \\ [4]Br \end{cases}$ (§. 2152), die Amidogruppe durch Brom ersetzt. Es geschieht dies dadurch, dass man die Säure in essigsaurer Lösung mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure versetzt und in diese Lösung salpetrige Säure einleitet.

Zur Darstellung nach Hübner und Angerstein werden 5 Th. Benzoësäure und 13,1 Th. Brom mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 200—230° bis zum Verschwinden des Broms erhitzt. Aus dem Reactionsproduct wird zuerst mit Natronlauge das Bromanil entfernt (es bildet sich Bromanilsäure, vergl. §. 1855), dann die mit Salzsäure wieder ausgefällte Säure in das Barytsalz übergeführt und dieses durch öfteres Umkrystallisiren von m-Brombenzoësäure und α-Tribrombenzoësäure befreit. Die ersten Krystallisationen enthalten vorwiegend α-tribrombenzoësauren Baryt, die Mutterlaugen ebenfalls letzteres Salz und m-brombenzoësauren Baryt.

Die α-Dibrombenzoësäure ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in farblosen, bei 232—233° schmelzenden Nadeln. Mit den Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Salpetersäure verwandelt sie in o-Nitro-α-Dibrombenzoësäure (§. 2131).

Salze und Aether.

Das Natronsalz krystallisirt schlecht, das zerfliessliche Kalksalz bildet kleine Blättchen oder Nadeln, das Barytsalz: $(C_6H_3.Br_2.CO_2)_2Ba + 4^1/_2H_2O$, lange farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Das Kupfersalz: $C_6H_3.Br_2COO.Cu.OH$, ist ein hellblauer, in Wasser unlöslicher Niederschlag, das Silbersalz, anfangs eine farblose Gallerte, die nach und nach dicht und weiss wird. Das Zinksalz und Bleisalz sind weisse, in Wasser unlösliche Verbindungen.

Der Aethyläther: $C_6H_3.Br_2.(CO_2.C_2H_5)$, krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen, bei 38—39° schmelzenden Nadeln.

Das Amid: $C_6H_3.Br_2.CO.NH_2$, bildet aus Wasser krystallisirt kleine, bei 151—152° schmelzende Nädelchen; es entsteht aus dem krystallisirenden Chlorid mit conc. Ammoniaklösung.

β-Dibrombenzoësäure, Ortho-meta-dibrombenzoësäure: $C_7H_4Br_2O_2$ 2103.
$= C_6H_3 \begin{cases} [1]CO.OH \\ [2]Br \\ [3]Br \end{cases}$, entsteht nach Lawrie[1]), wenn man in der γ-Amidobrombenzoësäure (§. 2152) die Amidogruppe nach der Griess'schen Reaction durch Brom ersetzt. Sie krystallisirt in farblosen, bei 228° schmelzenden Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind.

Das Barytsalz: $(C_6H_3Br_2CO_2)_2Ba + 4^1/_2H_2O$, bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Eine Säure von derselben Constitution, die aber bei 146—148° schmilzt, wollen Nevile und Winther[2]) aus einem bei 27° schmelzenden Dibromtoluol erhalten haben.

---

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1704.
[2]) Ibid. (1880) **13**, 973.

2104. γ-**Dibrombenzoësäure, Di-meta-brombenzoësäure:** $C_7H_4Br_2O_2 = C_6H_3 \begin{cases} [1]\,CO.OH \\ [3]\,Br \\ [5]\,Br \end{cases}$, entsteht nach Beilstein und Geitner[1]) durch Behandeln der Dibrom-p-amidobenzoësäure (§. 2152) mit salpetriger Säure. v. Richter[2]) erhielt ihr Nitril aus dem bei 62° schmelzenden o-Nitro-m-dibrombenzol: $C_6H_3 \begin{cases} [1]\,NO_2 \\ [2]\,Br \\ [4]\,Br \end{cases}$, beim Erhitzen mit Cyankalium in alkoholischer Lösung auf 250°. Sie entsteht nach Nevile und Winther auch durch Oxydation eines bei 39° schmelzenden Dibromtoluols.

Die Säure ist sehr schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich und sublimirt in flachen, bei 209° schmelzenden Nadeln. Mit Natriumamalgam wird sie in Benzoësäure übergeführt.

Die Salze der γ-Dibrombenzoësäure sind meistens schwer in Wasser löslich. Das **Natriumsalz** bildet lange, schön seideglänzende Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das in Wasser ziemlich schwer lösliche **Kalksalz** enthält 6, das **Barytsalz** 4 Mol. Krystallwasser.

2105. δ-**Dibrombenzoësäure, Ortho-meta-dibrombenzoësäure:** $C_7H_4Br_2O_2 = C_6H_3 \begin{cases} [1]\,CO.OH \\ [2]\,Br \\ [5]\,Br \end{cases}$. Das Nitril dieser Säure erhielt v. Richter[3]) beim Erhitzen des bei 85° schmelzenden Nitro-p-dibrombenzols: $C_6H_3 \begin{cases} [1]\,NO_2 \\ [2]\,Br \\ [5]\,Br \end{cases}$, mit Alkohol und Cyankalium auf 120—140°. Hieraus entsteht beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Ammoniakentwicklung das Kalisalz der Säure (Ausbeute 20 pct.).

Burghard[4]) und später E. F. Smith[5]) stellten die Säure auch dadurch dar, dass sie in eine mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure versetzte essigsaure Lösung von α-Amidobrombenzoësäure: $C_6H_3 \begin{cases} [1]\,CO.OH \\ [2]\,Br \\ [5]\,NH_2 \end{cases}$ (§. 2152), salpetrige Säure einleiteten. Auf dieselbe Weise konnte sie Lawrie[6]) auch aus der β-Amidobrombenzoësäure: $C_6H_3 \begin{cases} [1]\,CO.OH \\ [2]\,NH_2 \\ [5]\,Br \end{cases}$ (§. 2152), gewinnen. Nevile und Winther[7]) stellten sie durch Oxydation des Dibromtoluols: $C_6H_3 \begin{cases} [1]\,CH_3 \\ [2]\,Br \\ [5]\,Br \end{cases}$, mit verdünnter Salpetersäure dar.

---

[1]) Ann. Ch. (1866) **139**, 4.
[2]) Berl. Ber. (1875) 8, 1423, ibid. (1880) **13**, 973.
[3]) Ibid. (1874) 7, 1146; (1875) 8, 1422.
[4]) Ibid. (1875) 8, 560; Inaug.-Dissert., Cannstatt 1875, 29.
[5]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1706.
[6]) Ibid. (1877) **10**, 1705.
[7]) Ibid. (1880) **13**, 973.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in perlmutterglänzenden flachen Nadeln, die bei 153° schmelzen und unzersetzt sublimiren.

Das **Kalisalz** krystallisirt in langen Nadeln, aus Alkohol ohne Krystallwasser. Das **Kalksalz** hat über Schwefelsäure getrocknet die Formel: $(C_6H_3.Br_2.CO_2)_2Ca + 3H_2O$; es ist in Wasser leicht löslich. Das ebenfalls in Wasser leicht lösliche **Barytsalz**: $(C_6H_3.Br_2CO_2)_2Ba + 6^1/_2H_2O$, bildet Nadeln. Das in Wasser lösliche **Bleisalz** enthält 5 Mol. H_2O.

ε-Dibrombenzoësäure, o-p-Dibrombenzoësäure: $C_7H_4Br_2O_2 = C_6H_3 \begin{cases} [1]\,COOH \\ [2]\,Br \\ [4]\,Br \end{cases}$, entsteht nach Nevile und Winther [1]) durch Oxydation von o-p-Dibromtoluol und schmilzt bei 168—170°.

Eine nicht näher beschriebene Dibrombenzoësäure wurde neben einer Tribrombenzoësäure von Beilstein und Kurbatoff [2]) aus Nitrophtalsäure [3]): $C_6H_3 \begin{cases} [1]\,CO.OH \\ [2]\,CO.OH \\ [3]\,NO_2 \end{cases}$ (Schmp. 212°), und Bromwasserstoffsäure gewonnen.

Tribrombenzoësäuren.

Die Tribrombenzoësäuren sind zwar noch wenig untersucht worden, jedoch kann mit einiger Sicherheit die Darstellung von 4 Modificationen als bekannt angenommen werden. Die Theorie sieht 6 Isomere voraus:

α-Tribrombenzoësäure: Brom-meta-brom-para-brombenzoësäure [4]): 2106.

$C_7H_3Br_3O_2 = C_6H_2 \begin{cases} [1]\,CO.OH \\ [3,4]\,Br \\ [?]\,Br \end{cases}$. Beim Erhitzen von Meta-brombenzoësäure mit Brom und Wasser auf 140—160° im zugeschmolzenen Rohr entsteht ein Gemenge von α-Dibrombenzoësäure, α-Tribrombenzoësäure, Pentabrombenzoësäure und unveränderter Meta-brombenzoësäure, aus welcher durch Umkrystallisiren aus einer Lösung von Natriumacetat die α-Tribrombenzoësäure, die zuerst krystallisirt, gewonnen werden kann.

Die α-Tribrombenzoësäure ist sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol und Benzol löslich und krystallisirt in seideglänzenden, büschelförmig gruppirten, bei 234—235° schmelzenden Nadeln. Sie wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure im geschlossenen Rohr geht sie in α-Trichlorbenzoësäure über. Brom verwandelt sie erst bei längerem Erhitzen über 200° in Pentabrombenzoësäure.

Das **Ammoniumsalz**, **Kalium-** und **Natriumsalz** krystallisiren in feinen Nadeln, die in einem Ueberschuss von Aetzlauge schwer löslich sind. Das

---

1) Berl. Ber. (1880) **13**, 973.
2) Ibid. (1879) **12**, 688.
3) Reverdin und Nölting, ibid. (1880) **13**, 37.
4) Reinecke, Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 110.

in Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche Kalksalz: $(C_6H_2.Br_3CO_2)_2Ca + 5H_2O$, bildet lange Nadeln.

2107. β-Tribrombenzoësäure, Ortho-meta-para-tribrombenzoësäure:

$$C_7H_3Br_3O_2 = C_6H_2 \begin{cases} [1]\,CO.OH \\ [2]\,Br \\ [3]\,Br \\ [4]\,Br \end{cases}, \text{ oder: } C_6H_2 \begin{cases} [1]\,COOH \\ [6]\,Br \\ [3]\,Br \\ [4]\,Br \end{cases}$$

, entsteht nach E. F. Smith[1]), wenn man die Diazoverbindung der o-Amido-α-dibrombenzoësäure (§. 2152) mit Bromwasserstoff behandelt. Sie ist kaum in Wasser, besser in Alkohol löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in kleinen, bei 195° schmelzenden Nadeln.

Ihr Barytsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt mit 5 Mol. Krystallwasser.

2108. γ-Tribrombenzoësäure, Di-ortho-para-tribrombenzoësäure:

$$C_7H_3Br_3O_2 = C_6H_2 \begin{cases} [1]\,CO.OH \\ [2]\,Br \\ [4]\,Br \\ [6]\,Br \end{cases}$$

, wurde von Vollbrecht[2]) mit Hülfe der Griess-schen Reaction aus Tribrom-m-amidobenzoësäure (Schmp. 170°,5 §. 2152) dargestellt. Sie ist schwer in Wasser löslich und bildet Nadeln, die bei 186°,5 schmelzen.

Das Barytsalz krystallisirt mit 5½ Mol. H_2O in Tafeln.

2109. δ-Tribrombenzoësäure, Brom-ortho-brom-meta-brombenzoësäure:

$$C_7H_3Br_3O_2 = C_6H_2 \begin{cases} [1]\,CO.OH \\ [2]\,Br \\ [5]\,Br \\ [?]\,Br \end{cases}$$

. Lawrie[3]) erhielt diese Verbindung neben δ-Dibrombenzoësäure beim Ersetzen der Amidogruppe durch Brom in der β-Amidobrombenzoësäure: $C_6H_3 \begin{cases} [1]\,CO.OH \\ [2]\,NH_2 \\ [5]\,Br \end{cases}$ (§. 2152). Sie krystallisirt in Nadeln, die bei 178° schmelzen.

Das Barytsalz bildet mit 3 Mol. H_2O Tafeln, das Bleisalz ist ein weisser, in Wasser kaum löslicher Niederschlag.

Eine nicht näher beschriebene Tribrombenzoësäure entsteht nach Beilstein und Kurbatoff[4]) beim Erhitzen der bei 212° schmelzenden Nitrophtalsäure mit Bromwasserstoff. Eine andere, wahrscheinlich α-, wird neben m-Brombenzoësäure bei der Einwirkung von Brom auf m-Diazo-m-amidobenzoësäure gebildet (Griess[5]).

---

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1706.
[2]) Ibid. (1877) **10**, 1708.
[3]) Ibid. (1877) **10**, 1704.
[4]) Ibid. (1879) **12**, 688.
[5]) Ann. Ch. (1861) **117**, 24.

Pentabrombenzoësäure: $C_6Br_5.CO.OH$. 2110.

Die Pentabrombenzoësäure ist von Reinecke [1]) durch Erhitzen von Metabrombenzoësäure mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohr über 200° erhalten worden. Um die Säure zu isoliren, behandelt man das Reactionsproduct mit Ammoniak, filtrirt von dem ungelöst zurückbleibenden Pentabrombenzol ab und krystallisirt das erhaltene Ammoniaksalz mehrmals um. Die aus demselben mit Mineralsäuren abgeschiedene Säure ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol löst sie sich besser und krystallisirt in dünnen Blättchen oder breiten Nadeln, die der Benzoësäure ähnlich sind, aus Benzol kommt sie in derben Nadeln. Sie schmilzt bei 234—235° unter Bräunung.

Beim Erhitzen mit essigsaurem Natron auf 140—150° wird sie in eine Säure verwandelt, welche von Eisenchlorid gebläut wird (wohl Tetrabromsalicylsäure, Tribrom-dioxybenzoësäure etc.), bei höherer Temperatur tritt unter Kohlensäurebildung eine tief greifende Zersetzung ein.

Das Ammoniaksalz: $C_7Br_5O_2.NH_4$, krystallisirt in dem Leucin ähnlichen Blättchen, das Kalksalz: $(C_7Br_5O_2)_2Ca + 6H_2O$, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Schüppchen.

Chlorbrombenzoësäuren. 2111.

Brom wirkt auf die drei Chlorbenzoësäuren, die sich in freiem Zustande befinden, beim Erhitzen mit Wasser oder in ätherischer Lösung kaum ein. Zwei Verbindungen von der Zusammensetzung: $C_7H_4BrClO_2 = C_6H_3\begin{cases}CO.OH\\Cl\\Br\end{cases}$, sind von Pfeiffer [2]) durch die Einwirkung von Brom auf die heissen Lösungen von ortho-chlor- und meta-chlorbenzoësaurem Silber erhalten worden.

Brom-ortho-chlorbenzoësäure krystallisirt aus Wasser in feinen glänzenden Nadeln, die bei 151° schmelzen. Bei 140° beginnt sie schon sich zu verflüchtigen und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt. Bei 21° löst sie sich in 380 Th. Wasser, in kochendem Wasser schmilzt sie. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich.

Das Kalisalz: $C_7H_3BrClO_2K + H_2O$, und das Kalksalz: $(C_6H_3BrCl.CO_2)_2Ca + 2H_2O$, sind in Wasser sehr löslich. Das Barytsalz enthält 3 Mol. H_2O und krystallisirt in Warzen. Das Kupfersalz, Quecksilberoxyd- und Zinksalz sind in Wasser löslich, das Eisensalz ist ein gelber, das Bleisalz ein weisser, in heissem Wasser löslicher Niederschlag.

Brom-meta-chlorbenzoësäure beginnt schon bei 120° zu sublimiren, mehr noch über 160° in kleinen, nicht glänzenden Nadeln. Sie schmilzt nicht unter kochendem Wasser und krystallisirt in feinen verfilzten Nadeln. Bei 21° löst sie sich in 1080 Th. Wasser.

---

[1]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. 5, 110.

[2]) Berl. Ber. (1872) 5, 656 Inaug.-Dissert., Freiburg 1872, 15.

Das Barytsalz: $(C_6H_3BrCl.CO_2)_2Ba + 2H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in Warzen. Das Kalksalz: $[C_6H_3.Br.Cl.CO_2]_2Ca + 2H_2O$, bildet büschelförmig gruppirte, in Wasser sehr lösliche Nadeln.

Das Silbersalz der Para-chlorbenzoësäure wurde ebenfalls von Brom angegriffen. Die dabei erhaltene gebromte p-Chlorbenzoësäure ist aber noch nicht rein dargestellt worden.

Jodbenzoësäuren.

Von den Jodbenzoësäuren sind bis jetzt nur die 3 der Theorie nach möglichen Monoverbindungen dargestellt worden.

2112. o-Jodbenzoësäure: $C_7H_5JO_2 = C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [1]\,CO.OH \\ [2]\,J \end{matrix} \right.$. Die Ortho-jodbenzoësäure erhielten Griess[1]) und v. Richter[2]) aus Jodwasserstoffsäure und schwefelsaurer Ortho-diazo-benzoësäure. Sie entsteht nach v. Richter auch bei der Einwirkung von Cyankalium auf das bei 35—36° schmelzende m-Jodnitrobenzol in alkoholischer Lösung. Kekulé[3]) stellte sie 1874 durch Oxydation von Ortho-jodtoluol (aus Ortho-toluidin) mit verdünnter Salpetersäure dar.

Die Ortho-jodbenzoësäure ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in langen weissen, leicht sublimirbaren Nadeln, die bei 157° schmelzen. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie viel Salicylsäure, mit ameisensaurem Natrium geht sie in Benzoësäure über.

Das Kalksalz: $(C_6H_4J.CO_2)_2Ca + 2H_2O$, ist schwer in Wasser löslich und verliert sein Krystallwasser nicht über Schwefelsäure. Das in Wasser sehr leicht lösliche Barytsalz: $(C_6H_4.J.CO_2)_2Ba + 6H_2O$, krystallisirt in grossen Nadeln oder Prismen, welche über Schwefelsäure alles Wasser verlieren.

2113. m-Jodbenzoësäure: $C_7H_5JO_2 = C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [1]\,CO.OH \\ [3]\,J \end{matrix} \right.$. Griess[4]) stellte zuerst die Meta-jodbenzoësäure durch Behandeln von Meta-diazo-m-amidobenzoësäure (§. 2183) mit Jodwasserstoff dar. Aus derselben Verbindung wurde sie von Cunze und Hübner[5]) auch mit Jod in ätherischer Lösung oder mit Jodcyan oder mit Jodäthyl erhalten. Grothe[6]) empfahl zur Darstellung der m-Jodbenzoësäure in eine mit Jodkalium versetzte Lösung von schwefelsaurer Meta-amidobenzoësäure salpetrige Säure einzuleiten. Nach Peltzer[7]) entsteht die Meta-jodbenzoësäure auch beim Erhitzen von Benzoësäure mit jodsaurem Kali und Schwefelsäure, nach v. Richter[8]) aus benzoësaurem Natrium mit Jod

---

[1]) Berl. Ber. (1871) 4, 521.
[2]) Ibid. (1871) 4, 554; (1872) 5, 428.
[3]) Ibid. (1874) 7, 1006; vergl. Körner, Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. 5, 636.
[4]) Ann. Ch. (1860) **113**, 336; (1861) **117**, 21.
[5]) Ibid. (1865) **135**, 106.
[6]) J. pr. Ch. (1878) N. F. 18, 324.
[7]) Ann. Ch. (1865) **136**, 200.
[8]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. 5, 459.

und Jodsäure. Körner[1]) erhielt aus Pseudotoluidin ein Jodtoluol, welches bei der Oxydation in eine Jodbenzoësäure überging. Nach dem von Körner angegebenen Schmelzpunkt (172°,5) scheint diese Säure ebenfalls Meta-jodbenzoësäure gewesen zu sein, deren Ursprung auf das in dem Pseudotoluidin vorhandene Meta-toluidin zurückzuführen wäre.

Die Meta-jodbenzoësäure ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und bildet unzersetzt sublimirende Blättchen oder Nadeln, die bei 186—187° schmelzen. Mit den Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Kalilauge verwandelt sie in m-Oxybenzoësäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.OH\\ [3]\,OH\end{matrix}\right.$, mit Ammoniak geht sie in m-Amidobenzoësäure (§. 2135) über. Natriumalkoholat verwandelt sie bei mehrtägigem Erhitzen auf 180° in Benzoësäure. Wird die Meta-jodbenzoësäure nitrirt, so entstehen 3 Nitrojodbenzoësäuren (Grothe).

Salze und Aether.

Das Ammoniaksalz bildet büschelförmig vereinigte Nadeln, das Natriumsalz: $C_6H_4J.COONa + H_2O$, vierseitige Tafeln. Das Kalksalz krystallisirt entweder in wasserfreien Warzen oder in glänzenden Schuppen mit 1 Mol. Krystallwasser. Das Barytsalz ist in Alkohol löslich und krystallisirt in Nadeln mit 2 Mol. H_2O. Das Magnesiumsalz krystallisirt mit $2H_2O$ und ist ebenso wie das Silbersalz leicht löslich. Das Eisensalz ist ein gelblicher, das Blei- und Quecksilbersalz ein weisser, das Kupfersalz ein bläulicher Niederschlag.

Der Aethyläther: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.OC_2H_5\\ [3]\,J\end{matrix}\right.$, ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit von dem Geruche des Benzoësäureäthers.

m-Jodbenzoylglycocoll, Meta-jodhippursäure: $C_9H_8JNO_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.NH.CH_2.CO.OH\\ [3]\,J\end{matrix}\right.$, ist von Griess[2]) aus Schwefelsäure-Diazohippursäure (§. 2180) und Jodwasserstoff erhalten worden, und bildet wenig in Wasser, leicht in Alkohol lösliche glänzende Blättchen. Eine andere Jodhippursäure erhielt J. Mayer[3]) aus Hippursäure und Jod in Alkohol. Diese bildet Nadeln, die bei 90° freies Jod abgeben. Letztere ist wahrscheinlich Benzoyl-jodglycocoll: $C_6H_5.CO.NH.CH.J.COOH$.

m-Jodbenzonitril: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CN\\ [3]\,J\end{matrix}\right.$, wurde von Griess[4]) aus Meta-diazobenzonitril und Jodwasserstoffsäure erhalten. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt in weissen, bei 41° schmelzenden Nadeln, welche einen bittermandelölartigen Geruch besitzen.

p-Jodbenzoësäure: $C_7H_5JO_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.OH\\ [4]\,J\end{matrix}\right.$, entsteht nach Kör- 2114.

[1]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. 5, 636.
[2]) Berl. Ber. (1868) 1, 190.
[3]) Zeitschr. f. Ch. (1865) N. F. 1, 475.
[4]) Berl. Ber. (1869) 2, 370.

ner[1]) bei der Oxydation von Para-jodtoluol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_3\\ [4]J\end{matrix}\right.$, mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder nach H. Schmidt und G. Schultz[2]) von Dijoddiphenyl aus Benzidin (Di-p-amido-diphenyl) mit Chromsäure in Eisessig. Griess[3]) erhielt sie auch aus Para-diazobenzoësäure (§. 2181) mit Jodwasserstoffsäure. v. Richter[4]) konnte die Para-jodbenzoësäure neben Ortho-jodbenzoësäure bei dem Verseifen eines aus Meta-nitrojodbenzol (Schmp. 35—36°) und Cyankalium entstehenden Nitrils nachweisen. Die Para-jodbenzoësäure bildet farblose, bei 257° schmelzende, ohne Zersetzung sublimirende Blättchen, die wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Mit Salpetersäure entsteht δ-Nitrojodbenzoësäure (§. 2132).

Die Salze[5]) der Alkalien sind leicht löslich, das Kalksalz und Strontiansalz bilden in Wasser lösliche Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser. Das Barytsalz: $(C_6H_4J.CO_2)_2Ba + 1^1/_2H_2O$, krystallisirt in Tafeln, das Zinksalz in scheinbar rhombischen, nicht leicht löslichen Würfeln mit 4 Mol. H_2O.

Der Methyläther: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OCH_3\\ [4]J\end{matrix}\right.$, entsteht beim Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von Para-jodbenzoësäure in Methylalkohol und krystallisirt in langen, bei 114° schmelzenden Nadeln. Der Aethyläther bildet ein obstartig riechendes, bei 0° nicht erstarrendes Oel (H. Schmidt und G. Schultz).

Fluorbenzoësäuren.

2115. Von den Fluorsubstitutionsproducten der Benzoësäure ist bisher nur erhalten worden die m-Fluorbenzoësäure: $C_7H_5FlO_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [3]Fl\end{matrix}\right.$. Die Meta-fluorbenzoësäure entsteht nach Schmitt und v. Gehren[6]) neben flusssaurer Meta-amidobenzoësäure beim Behandeln von Meta-diazo-meta-amidobenzoësäure (§. 2183) mit rauchender Flusssäure.

Zur Darstellung erwärmt man 10—15 grm der Diazoamidosäure mit 200 ccm. rauchender Flusssäure in einer Platinschale, bis Alles gelöst ist, und die Gasentwicklung aufgehört hat. Die beim Erkalten auskrystallisirte Säure wird in wässriger Lösung mit Thierkohle entfärbt und schliesslich mit Aether von den letzten Spuren der in Aether unlöslichen flusssauren Amidobenzoësäure befreit.

Die Fluorbenzoësäure ist schwer in kaltem Wasser löslich, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt aus Wasser in perlmutterglänzenden, schiefrhombischen Prismen von eigenthümlich süssem Geschmack. Ihre Lösung ätzt nicht Glas. Sie schmilzt bei 182° und sublimirt sehr leicht schon unterhalb ihres Schmelzpunktes. Von Schwefelsäure wird sie ohne Zersetzung gelöst, mit Salpetersäure liefert sie eine in gelben

[1]) Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. 4, 327.
[2]) Berl. Ber. (1879) 12, 489; Ann. Ch. (1881) 207, 333.
[3]) Ibid. (1871) 4, 522.
[4]) Ibid. (1871) 4, 553.
[5]) Glassner, ibid. (1875) 8, 562.
[6]) J. pr. Ch. (1870) N. F. 1, 394; vergl. Cunze u. Hübner, Ann. Ch. (1865) 135, 108.

Nadeln krystallisirende Nitroverbindung. Bei der Destillation mit Kalk entsteht das bei 40° schmelzende Fluorbenzol: C_6H_5Fl.

Die Fluorbenzoësäure ist eine starke Säure, sie reagirt stark sauer und zerlegt die Carbonate. Das Kalksalz und Barytsalz sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren in Prismen, ersteres mit 3, letzteres mit 2 Mol. H_2O. Das Silbersalz bildet gelbliche Blättchen.

Der Aethyläther ist unzersetzt destillirbar und bildet eine in Wasser lösliche Krystallmasse. Er entsteht beim Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung von Fluorbenzoësäure.

B. Nitrosubstitutionsproducte.

2116. Bei der Einwirkung von Salpetersäure (Salpetersäure und Schwefelsäure, Salpeter und Schwefelsäure) auf Benzoësäure entsteht als Hauptproduct die Metamodification der Nitrobenzoësäure, daneben jedoch beträchtliche Mengen (22—25 pct.) Ortho- und wenig (2 pct.) Para-nitrobenzoësäure. Wie die Benzoësäure selbst, verhalten sich auch die Ortho- und Paraderivate der Chlor- und Brombenzoësäuren, indem beim Nitriren derselben die Nitrogruppe zur Carboxylgruppe wesentlich die Metastellung einnimmt. Hingegen werden beim Behandeln von Meta-chlor-, Meta-brom- oder Meta-jodbenzoësäure mit Salpetersäure je zwei Nitroproducte erzielt, welche die Nitrogruppe an den Orthostellen (1. 2 und 1. 6) haben.

Von den der Theorie nach möglichen 6 Dinitrobenzoësäuren sind 5 bekannt.

Die Nitrobenzoësäuren, wenigstens die Mononitroverbindungen, gehen beim Kochen mit alkoholischem Kalihydrat in Azoxyverbindungen (§. 2168 bis 2170) über. Natriumamalgam oder Zink verwandelt sie in alkalischer Lösung in die entsprechenden Azobenzoësäuren (§. 2171—2173). In saurer Lösung mit Zink, Zinn etc., mit Schwefelammonium entstehen Amidobenzoësäuren (§. 2133—2165).

Gegen Schwefelsäure, Chlor und Brom verhalten sich die Nitrobenzoësäuren ziemlich indifferent.

Mononitrobenzoësäuren.

2117. o-Nitrobenzoësäure: $C_7H_5NO_4 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.OH\\ [2]\,NO_2\end{matrix}\right.$. Die Ortho-nitrobenzoësäure wurde 1870 von Radziszewsky[1]) durch Oxydation der o-Nitro-α-toluylsäure zuerst dargestellt, aber für gewöhnliche (damals Ortho-) Nitrobenzoësäure gehalten. Pirogow[2]) zeigte 1871, dass hierbei Ortho-nitrobenzoësäure entsteht, welche in Anthranilsäure und Salicylsäure übergeführt werden kann. In demselben Jahre hatten schon Beilstein und Kuhlberg[3]) die Ortho-nitrobenzoësäure durch Oxydation von o-Nitrozimmtsäure mit Chromsäure erhalten und näher untersucht. Griess[4]) fand sie 1873 in dem Gemisch der Nitro-

---

[1]) Berl. Ber. (1870) **3**, 648.
[2]) Zeitschr. f. Ch. (1871) N. F. **7**, 618.
[3]) Ann. Ch. (1872) **163**, 134; Zeitschr. f. Ch. (1871) N. F. **7**, 617.
[4]) Ann. Ch. (1873) **166**, 129; Berl. Ber. (1877) **10**, 1868.

benzoësäuren auf, welche bei der Einwirkung von Salpeter- und Schwefelsäure auf Benzoësäure entstehen. Nach Widnmann[1]) (1875) kann sie auch durch Oxydation von Ortho-nitrotoluol mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung — nach der Methode von Weith[2]) — erhalten werden. Auf letzterem Wege wurde sie auch von Monnet, Reverdin und Nölting[3]) neben viel p- und sehr wenig m-Säure aus dem rohen Nitrotoluol gewonnen. Die letztere Methode scheint sogar für eine Darstellung geeignet zu sein. Andere Oxydationsmittel als Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung sind nach den Versuchen von Widnmann[4]) kaum geeignet, da das o-Nitrotoluol entweder nicht angegriffen wird, oder, wie viele andere Orthoverbindungen, vollständige Verbrennung erleidet. Neuerdings hat Rudolph[5]) die Ortho-nitrobenzoësäure auch durch Oxydation des beim Nitriren von Benzaldehyd erhaltenen Ortho-nitrobenzaldehyds (§. 2011) mit Kaliumpermanganat gewonnen. Gabriel und Rud. Meyer[6]) erhielten sie durch Erhitzen von Nitrosomethyl-o-nitrobenzol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CH_2.NO\\ [2]\,NO_2\end{matrix}\right.$, mit Salzsäure auf 150—160°.

Darstelllung. Ausser der oben erwähnten, von Monnet, Reverdin und Nölting empfohlenen Darstellungsmethode aus o-Nitrotoluol empfiehlt sich die von Griess aus Benzoësäure und Salpetersäure resp. Salpeter und Schwefelsäure. Um auf letzterem Wege o-Nitrobenzoësäure zu bereiten, wird Benzoësäure, wie §. 2118 angegeben ist, nitrirt und das Gemisch der erhaltenen Nitrobenzoësäuren in die Barytsalze verwandelt. Das Barytsalz der o-Säure wird beim Krystallisiren aus Wasser, weil es das am leichtesten lösliche ist, aus den letzten Mutterlaugen gewonnen. Um die Säure rein zu erhalten, ist es erforderlich, das Barytsalz gut auskrystallisiren zu lassen. Hierauf werden die schönen Krystalle in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt. Die ausgefallene Säure wird durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol gereinigt.

Die Ortho-nitrobenzoësäure ist schwer in kaltem Wasser (in 163 Th. bei 16°,5) löslich (bei 16°,5 lösen 100 Theile Wasser 0,611 Th. Säure), von heissem Wasser wird sie leichter aufgenommen, leicht von Alkohol und Aether. Sie schmilzt nicht unter kochendem Wasser, sondern löst sich mit sehr wenig Wasser in der Art auf, dass die concentrirte, unten befindliche Lösung allmählich in die darüber stehende, specifisch leichtere übergeht. Aus Wasser krystallisirt[7]) die Ortho-nitrobenzoësäure in grossen, farblosen Nadeln, beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in grossen Prismen oder Tafeln, die dem asymmetrischen Systeme angehören. Sie schmilzt bei 147°. Charakteristisch ist der süsse zuckerartige Geschmack ihrer wässrigen Lösung (Unter-

---

[1]) Ann. Ch. (1875) **8**, 393.

[2]) Ibid. (1874) **7**, 1058.

[3]) Ibid. (1879) **12**, 443.

[4]) Ann. Ch. (1878) **193**, 225.

[5]) Berl. Ber. (1880) **13**, 311.

[6]) Ibid. (1881) **14**, 828. In dieser Abhandlung finden sich auch Angaben über den o-Nitrobenzaldehyd, die das §. 2011 über diese Substanz Mitgetheilte ergänzen.

[7]) Haushofer, Zeitschr. f. Kryst. (1877) **1**, 503.

schied von Meta- und Para-nitrobenzoësäure). — Mit den Wasserdämpfen ist sie etwas flüchtig. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert sie Essigsäure. Zinn- und Salzsäure führen sie in Anthranilsäure über (§. 2134). Durch ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure wird die Ortho-nitrobenzoësäure in Styphninsäure und 3 isomere Modificationen der Dinitrobenzoësäure (α-, β- und γ-) verwandelt (Griess). Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Ortho-azoxybenzoësäure (§. 2168), mit Natriumamalgam wird Ortho-azobenzoësäure (§. 2171) und Ortho-hydrazobenzoësäure (§. 2175) erzeugt (Griess). Durch Erhitzen mit Brom wird sie in eine stickstofffreie Säure verwandelt.

Salze und Aether.

Das Kalksalz: $(C_6H_4NO_2.CO_2)_2Ca + 2H_2O$, ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt in feinen Nadeln, die ihr Krystallwasser erst bei höherer Temperatur verlieren. Das Barytsalz: $(C_6H_4NO_2.CO_2)_2Ba + 3H_2O$, bildet, beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung erhalten, grosse, honiggelbe, wohl ausgebildete, luftbeständige, dem asymmetrischen System angehörende Tafeln [1]), welche über Schwefelsäure das Krystallwasser verlieren und zu Pulver zerfallen. Es ist leichter löslich als die freie Säure. Das Zinksalz ist sehr leicht, das Bleisalz in Wasser schwer löslich und krystallisirt mit 1 Mol. H_2O.

Der o-Nitrobenzoësäure-äthyläther: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.OC_2H_5\\ [2]\,NO_2\end{matrix}\right.$, schmilzt bei 30° (Beilstein und Kuhlberg) und krystallisirt im asymmetrischen System.

o-Nitrobenzoylchlorid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.Cl\\ [2]\,NO_2\end{matrix}\right.$, ist nach Claisen und Shadwell [2]) eine schwach gelblich gefärbte, selbst im Vacuum nicht unzersetzt destillirende Flüssigkeit, welche beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Beim Erhitzen mit Cyansilber geht es in Ortho-nitrobenzoylcyanid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.CN\\ NO_2\end{matrix}\right.$, das Nitril der später zu beschreibenden Ortho-nitrophenylglyoxylsäure, über.

o-Nitrobenzamid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.NH_2\\ [2]\,NO_2\end{matrix}\right.$, entsteht aus dem Chlorid mit conc. wässrigem Ammoniak und bildet kurze, bei 174° schmelzende Nadeln (Bärthlein [3]), welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Mit Phosphorsäureanhydrid liefert es bei 180°

o-Nitrobenzonitril: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CN\\ [2]\,NO_2\end{matrix}\right.$, in Alkokol und heissem Wasser leicht lösliche Nadeln, die bei 109° schmelzen und mit Zinn und Salzsäure in o-Amidobenzonitril übergehen (Bärthlein).

m-Nitrobenzoësäure [4]): $C_7H_5NO_4 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.OH\\ [3]\,NO_2\end{matrix}\right.$. Plantamour 2118.

[1]) Haushofer, Zeitschr. f. Kryst. (1877) 1, 504.

[2]) Berl. Ber. (1879) **12**, 351; vergl. auch Claisen und Thompson, ibid. (1879) **12**, 1943.

[3]) Ibid. (1877) **10**, 1713; vergl. auch Beilstein und Kuhlberg, ibid. (1872) **5**, 330.

[4]) Plantamour, Ann. Ch. (1839) **30**, 348. Mulder, ibid. (1840) **34**, 298. Marchand, ibid. (1840) **34**, 300. Blyth und A. W. Hofmann, ibid. (1845) **56**, 304.

erhielt 1839 bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Zimmtsäure: C_6H_5.CH:CH.COOH, eine neue Säure, welche ihm nach der Formel: $C_{13}H_{10}O_9$, zusammengesetzt zu sein schien. Im folgenden Jahr fand Mulder, dass diese Säure Stickstoff enthalte und dass sie mit einer Verbindung identisch sei, welche bei der Behandlung von Benzoësäure mit Salpetersäure gebildet werde. Er betrachtete sie als eine Verbindung von N_2O_3 mit Benzoësäure, gab ihr die Formel: $C_{14}H_8N_2O_7$, und bezeichnete sie als Nitrobenzoësäure. Mulder's Beobachtungen wurden 1840 von Marchand und auch von Mitscherlich bestätigt. Blyth und A. W. Hofmann gewannen 1845 bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Styrol: C_6H_5.CH:CH_2, eine Nitrobenzoësäure, welche sie für identisch mit der von Mulder ansahen. Bei längerem Kochen von Cumol aus Cuminsäure mit conc. Salpetersäure wurde von Abel eine nicht näher untersuchte Nitrobenzoësäure erzeugt, deren Silbersalz bei der Destillation Nitrobenzol lieferte. Blumenau erhielt beim Kochen von Drachenblut mit Salpetersäure von 1,33—1,35 spec. Gew., welche mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt worden, eine Säure, die ihm identisch mit der Mulder'schen, aus Benzoësäure erhaltenen, zu sein schien. Auch Wilbrand und Beilstein, und Reichenbach und Beilstein gaben an, dass beim Kochen von Toluol mit rauchender Salpetersäure neben Para-nitrobenzoësäure eine andere, in den Mutterlaugen enthaltene Säure gebildet wurde, die sie für die Metaverbindung hielten.

Es kann jetzt nach den vorliegenden dürftigen Angaben über die hier erwähnten Verbindungen nicht angegeben werden, ob die von Plantamour, Blyth und Hofmann, Abel, Blumenau, Wilbrand, Reichenbach und Beilstein dargestellten Nitrobenzoësäuren ganz oder zum Theil aus der bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Benzoësäure als Hauptproduct entstehenden Meta-nitrobenzoësäure bestanden haben, oder ob die Meta-nitrobenzoësäure in einigen dieser Producte überhaupt gar nicht enthalten war. Nach den Untersuchungen von Beilstein und Kuhlberg [1]) geht die Zimmtsäure bei der Behandlung mit conc. Salpetersäure nur in Ortho- und Para-nitrozimmtsäure über, ebenso weiss man schon seit längerer Zeit, dass das Toluol beim Nitriren fast nur Ortho- und Para-nitrotoluol liefert. Da nun durch weitere Einwirkung von Salpetersäure und zwar durch Oxydation aus den nitrirten Zimmtsäuren und den Nitrotoluolen die entsprechenden Nitrobenzoësäuren gebildet werden, so scheint es wahrscheinlich, dass Plantamour ein Gemenge von Ortho- und Para-nitrobenzoësäure, Wilbrand, Reichenbach und Beilstein Meta- und Ortho-nitrobenzoësäure resp. deren Umwandlungsproducte unter Händen hatten. In analoger Weise ist zu schliessen, dass das Styrol (Blyth und Hofmann) und das Cumol (Abel) durch Salpetersäure zuerst in Ortho- und Para-nitroderivate und hierauf durch Oxydation der Seitenketten in Ortho- und Para-nitrobenzoësäure übergehen. Auch die Annahme der etwaigen Gegenwart von Dinitrobenzoësäuren oder von Styphninsäure (Trinitroresorcin, vergl. §. 1858) in den obengenannten Verbindungen ist nicht ausgeschlossen.

Abel, ibid. (1847) **63**, 308. Blumenau, ibid. (1848) **67**, 127. Wilbrand und Beilstein, ibid. (1863) **128**, 259. Reichenbach und Beilstein (1864) **132**, 137.

[1]) Berl. Ber. (1872) **5**, 29, 329.

zumal Griess [1]) nachgewiesen hat, dass die Styphninsäure ein Umwandlungsproduct der Ortho-nitrobenzoësäure durch Salpetersäure ist.

Dagegen ist nun aber wieder hervorzuheben, dass die Möglichkeit der Bildung von Meta-nitrobenzoësäure aus Zimmtsäure, Toluol, Styrol, Cumol und Drachenblut durchaus nicht ausgeschlossen ist. Noch vor kurzem haben Monnet, Reverdin und Nölting nachgewiesen, dass das rohe Nitrotoluol ausser Ortho- und Para- noch geringe Mengen (1—2 pct.) Meta-nitrotoluol enthält und dass bei der Oxydation dieses rohen Nitrotoluols in der That Meta-nitrobenzoësäure entsteht. Es ist möglich, dass auch die Zimmtsäure, Styrol und Cumol bei der Nitrirung in Meta-nitroverbindungen übergehen.

Auch die Concentration der Salpetersäure dürfte bei diesen Verhältnissen keine unwesentliche Rolle spielen. Es ist ja bekannt, dass Toluol, Cumol (vergl. §. 1614 und 1616), ferner Styrol und Zimmtsäure beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu Benzoësäure oxydirt werden. Da nun die Benzoësäure selbst mit Salpetersäure der Hauptsache nach Meta-nitrobenzoësäure liefert, so könnten die oben genannten Materialien sowie das zu Toluol und Styrol in naher Beziehung stehende Drachenblut (§. 1614) unter gewissen Bedingungen zuerst zu Benzoësäure oxydirt und dann in Meta-nitrobenzoësäure verwandelt werden. Es müsste dann allerdings, was durch Versuche entschieden werden kann, die Benzoësäure leichter nitrirt werden können als Toluol, Cumol (was wahrscheinlich ist), sowie Styrol und Zimmtsäure.

Damit im Zusammenhange steht die Beobachtung von Rosenstiehl [2]), dass bei der Anwendung einer Salpetersäure, die sich der Formel: NO_3H, nähert, aus Toluol vorzugsweise (bis 64,8 pct.) festes (p-) Nitrotoluol gebildet wird. Je verdünnter aber die Salpetersäure ist, um so mehr herrscht die flüssige Modification des Nitrotoluols (o- + m-) vor. Diese Angaben von Rosenstiehl wurden von Pfeiffer [3]) bestätigt. Nach Pfeiffer entstehen beim Eintragen von Toluol in eine rauchende Salpetersäure von 1,47 spec. Gew. und längerem (48-stündigem) Kochen 30 pct. des angewandten Toluols an p-Nitrobenzoësäure und 18 pct. Nitrobenzoësäure (o- oder m-?). Bei Anwendung einer Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. entstand jedoch hauptsächlich Nitrobenzoësäure und nur wenig p-Nitrobenzoësäure.

Bildung [4]). Die Meta-nitrobenzoësäure entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure (Mulder) oder Salpeter und Schwefelsäure (Gerland) auf Benzoësäure neben Ortho-nitrobenzoësäure (Griess) und Para-nitrobenzoësäure

---

[1]) Berl. Ber. (1874) **7**, 1223.

[2]) Zeitschr. f. Ch. (1870) N. F. **6**, 249.

[3]) Inaug.-Dissert., Freiburg 1872, 32.

[4]) Mulder, Ann. Ch. (1840) **34**, 298. Gerland, ibid. (1854) **91**, 185. Griess, ibid. (1873) **166**, 131; vergl. auch Rosenstiehl, Berl. Ber. (1869) **2**, 430. Griess, ibid. (1875) **8**, 528. Ladenburg, ibid. (1875) **8**, 535; vergl. Erlenmeyer, ibid. (1875) **8**, 393. Salkowsky, ibid. (1875) **8**, 636. Griess, ibid. (1877) **10**, 1871. Widnmann, Ann. Ch. (1878) **193**, 205. Voit, ibid. (1856) **99**, 101. Bertagnini, ibid. (1851) **79**, 259. Beilstein und Kuhlberg, Berl. Ber. (1871) **3**, 98. Reichenbach und Beilstein, Ann. Ch. (1864) **132**, 137. Monnet, Reverdin und Nölting, Berl. Ber. (1879) **12**, 443. Beilstein und Kuhlberg, Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 523. Hunnius, Berl. Ber. (1877) **10**, 2009. Rummel, Inaug.-Dissert., Halle 1873, 31. Grimaux, Ann. Ch. (1868) **145**, 46.

(Griess, Ladenburg). Die Meta-nitrobenzoësäure macht das Hauptproduct aus, während von der Orthoverbindung 17,4 (Griess) bis 21,96 (Widnmann) pct., von der Parasäure nur 1,8 pct. (Griess) gebildet werden. Voit erhielt sie aus Benzoësäure oder Benzoylchlorid mit Salpetersäure und Schwefelsäure. Nach Bertagnini wird sie durch Kochen von Meta-nitrohippursäure mit Salzsäure erzeugt. Durch Oxydation von Meta-nitrotoluol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_3\\ [3]NO_2\end{matrix}\right.$, und daher auch von rohem Nitrotoluol (Beilstein und Kuhlberg, Reichenbach und Beilstein, Rosenstiehl, Monnet, Reverdin und Nölting) wird sie gebildet und ist auf dieselbe Weise auch aus Meta-nitrobenzaldehyd (§. 2011) und Trinitrohydrobenzamid von Bertagnini, aus Meta-nitrobenzalchlorid (§. 2012) von Beilstein und Kuhlberg, aus m-Nitrobenzylenbromid von Wachendorff, aus Meta-nitroacetophenonbromid: $C_6H_4<\begin{matrix}CO.CH_2Br\\ NO_2\end{matrix}$, von Hunnius, aus Nitroacetophenon von Rummel erhalten worden. Nach Grimaux entsteht sie auch beim Behandeln von Meta-nitrobenzaldehyd mit alkoholischem Kali neben einem andern Körper, der vielleicht Meta-nitrobenzylalkohol ist (§. 1981). Hübner und Bente erhielten sie durch Eintragen von Benzylenchlorhydrinäthylat (§. 2001) in starke Salpetersäure.

Darstellung[1]. 1) Man kocht 1 Th. geschmolzene und dann erstarrte Benzoësäure eine halbe Stunde mit 2 Th. conc. Schwefelsäure und 1 Th. conc. Salpetersäure, fällt dann mit Wasser aus, filtrirt ab (Voit) und reinigt das Rohproduct, wie unten angegeben. 2) Ein Gemenge aus 1 Th. geschmolzener, dann erstarrter und fein geriebener Benzoësäure und 2 Th. fein geriebenem Salpeter wird in 3—4 Th. rohe conc. Schwefelsäure unter tüchtigem Umschütteln eingetragen und dann so lange erwärmt, bis die Nitrobenzoësäuren sich als ölige Schicht an der Oberfläche der Flüssigkeit abgesetzt haben. Hierauf lässt man erkalten, hebt den festen Kuchen, der aus den Nitrobenzoësäuren besteht, ab und wäscht ihn oberflächlich mit Wasser. Der aus saurem schwefelsaurem Kali, Schwefelsäure und Salpetersäure bestehende Rückstand enthält nur wenig organische Säuren, dieselben können durch Zusatz von Wasser ausgefällt werden. Das Gemisch der Nitrobenzoësäuren, welches bei gut geleiteter Operation kaum mehr Benzoësäure enthält, wird sodann mit der 20fachen Menge Wasser gekocht und heiss mit Barythydrat neutralisirt. Beim Erkalten krystallisirt die grösste Menge der Meta-nitrobenzoësäure als Barytsalz aus. Die Mutterlauge enthält die Barytsalze von Ortho-nitrobenzoësäure, Para-nitrobenzoësäure, Meta-nitrobenzoësäure und vielleicht noch von Benzoësäure und Styphninsäure. Sie wird zur Trockne verdampft, und der Rückstand mehrere Male mit geringen Mengen Wasser ausgezogen. Hierdurch geht alles ortho-nitrobenzoësaure Baryum in Lösung und kann, wie bei der Ortho-nitrobenzoësäure angegeben ist, auf die reine freie Säure verarbeitet werden. Der aus dem Salz der Meta-nitrobenzoësäure und Para-nitrobenzoësäure bestehende Rückstand wird noch einmal in der zwanzigfachen Menge Wasser gelöst. Beim Erkalten

---

[1] Voit, Ann. Ch. (1856) **99**, 101. Gerland, ibid. (1854) **91**, 185. Ernst, Zeitschr. f. Ch. (1860) **3**, 477. Griess, Ann. Ch. (1873) **166**, 130; besonders Berl. Ber. (1875) **8**, 528. Menschutkin, Zeitschr. f. Ch. (1870) N. F. **6**, 641. Leo Liebermann, Berl. Ber. (1877) **10**, 862.

der Lösung krystallisirt meta-nitrobenzoësaurer Baryt aus, die Mutterlauge enthält para-nitrobenzoësauren Baryt und liefert mit Salzsäure die freie Säure.

Die Meta-nitrobenzoësäure wird aus dem Barytsalz durch Behandeln mit Salzsäure erhalten und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Die Meta-nitrobenzoësäure ist schwer in kaltem Wasser löslich (in 425 Th. bei 16°,5; 100 Th. Wasser lösen bei 22°,5 etwa 0,25 Th. Säure, bei 16°,5: 0,235 Th.), leicht in heissem (in 10 Th. bei 100°), sowie in Alkohol, Aether und Aceton. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt sie unter Aufnahme von Wasser zu einem Oel, das aufgenommene Wasser giebt sie beim Erkalten gegen 65° ab. Sie krystallisirt nach Bodewig [1]) in drei physikalisch isomeren Modificationen, die sämmtlich dem monoklinen System angehören und von denen eine, die γ-Modification, stabil, zwei, die α- und β-Modification, labil sind. Sie schmilzt bei 140—141°. Lässt man die geschmolzene Säure langsam erkalten, so schmilzt sie bei neuem Erhitzen bei 135—136°; bei raschem Erkalten oder nach längerer Ruhe liegt der Schmelzpunkt wieder bei 140—141° (Widnmann). Durch Erhitzen der Säure auf 180° während 2 Stunden wird der Schmelzpunkt nicht geändert. Sie sublimirt schon bei 100°, reichlicher von 110° ab in weissen feinen Nadeln. Der Dampf reizt zum Husten; mit den Wasserdämpfen ist die Säure nur wenig flüchtig, bei der Destillation für sich erleidet sie Zersetzung. Ihr spec. Gew. ist 1,472.

Umwandlungen und Zersetzungen. Von conc. Schwefelsäure wird die Meta-nitrobenzoësäure ohne Färbung und Veränderung schon in der Kälte gelöst, beim Erwärmen entsteht eine Sulfosäure (Mulder). Von rauchender kalter Salpetersäure wird sie ebenfalls ohne Zersetzung gelöst, beim Erhitzen entsteht die bei 202° schmelzende Di-meta-nitrobenzoësäure. Chlor oder Brom und Wasser verändert die Meta-nitrobenzoësäure nicht (Hübner, Ohly und Philipp [2]). Mit Cyankalium entsteht nach Paternò und Oglialoro [3]) Terephtalsäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.OH\\ [4]\,CO.OH\end{matrix}\right.$. Wird die Meta-nitrobenzoësäure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt, so wird neben Essigsäure eine in Alkalien und Aether lösliche, flüssige Verbindung erzeugt (Widnmann [4]). Zink und Salzsäure, Schwefelammonium [5]) oder Zinn und Salzsäure [6]) führen die Meta-nitrobenzoësäure in Meta-amidobenzoësäure (vergl. §. 2135) über. Phosphorchlorid erzeugt nach Cahours [7]) Meta-nitrobenzoylchlorid. Bertagnini beob-

[1]) Berl. Ber. (1879) **12**, 1983. Zeitschr. f. Kryst. (1880) **4**, 58; vergl. Widnmann, Ann. Ch. (1878) **193**, 216. Bücking, Zeitschr. f. Kryst. (1877) **1**, 391. Haushofer, ibid. (1877) **1**, 505.

[2]) Ann. Ch. (1867) **143**, 238.

[3]) Berl. Ber. (1873) **6**, 1203.

[4]) Ann. Ch. (1878) **193**, 219.

[5]) Zinin, J. pr. Ch. (1845) **36**, 103. Voit, Ann. Ch. (1856) **99**, 100.

[6]) Wilbrand und Beilstein, ibid. (1863) **128**, 267.

[7]) Ann. Ch. (1849) **70**, 42.

achtete durch Versuche, die er an sich selbst anstellte, dass die Meta-nitrobenzoësäure im thierischen Organismus in Meta-nitrohippursäure übergeht. Strecker[1]) erhielt aus dem Natronsalz der Nitrobenzoësäure und Natriumamalgam das Salz der Azobenzoësäure (vergl. §. 2172), Griess[2]) stellte durch Kochen mit alkoholischem Kali aus Meta-nitrobenzoësäure das Kalisalz der Azoxybenzoësäure (vergl. §. 2169) dar. Chlorjod[3]) liefert mit dem Natronsalz der Nitrobenzoësäure: Nitrojodbenzol, Kohlensäure und Chornatrium.

Salze und Aether.

2119. Die Meta-nitrobenzoësäure ist eine ziemlich starke einbasische Säure, die mit Basen krystallisirbare, in Alkohol und Wasser meist lösliche Salze liefert, welche beim Erhitzen verpuffen. Die meisten sind von Mulder[4]) dargestellt worden.

Das in Nadeln krystallisirende Kalisalz: $C_7H_4NO_4K + H_2O$, ist bei gewöhnlicher Temperatur in 7, bei 100° in 0,5 Th. Wasser löslich. Das saure Ammoniaksalz entsteht beim Verdunsten der wässrigen Lösung des neutralen Salzes und bildet weisse, etwas glänzende Nadeln. Das Kalksalz: $(C_7H_4NO_4)_2Ca + H_2O$, wird in kleinen weissen Blättchen oder Nadeln erhalten, welche bei gewöhnlicher Temperatur in 30 Th., bei 100° in 18 Th. Wasser löslich sind. Mit benzoësaurem Kalk vermag es ein Doppelsalz[5]): $(C_6H_4.NO_2.COO + C_6H_5.COO)Ca + 3H_2O$, zu bilden, das in mikroskopischen, concentrisch vereinigten Nadeln anschiesst. Die aus dem Doppelsalz abgeschiedene, aus einem Gemenge von Benzoësäure und Nitrobenzoësäure bestehende Säure schmilzt bei 125°. Das Barytsalz: $(C_6H_4.NO_2.CO_2)_2Ba + 4H_2O$, bildet dünne, luftbeständige Prismen, die das Krystallwasser über Schwefelsäure verlieren. Es ist schwerer löslich als die freie Säure. Mit para-nitrobenzoësaurem Baryt krystallisirt es in nicht näher bestimmten Verhältnissen zusammen in Warzen.

Das Silbersalz bildet perlmutterglänzende Blättchen, das Zinksalz Nadeln, die bei gewöhnlicher Temperatur in 63°, bei 100° in 13 Th. Wasser löslich sind. Das Eisensalz ist ein fleischfarbener, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

m-Nitrobenzoësäure-methyläther: $C_8H_7NO_4 = C_6H_4 \begin{cases} [1]\,CO.OCH_3 \\ [3]\,NO_2 \end{cases}$, entsteht beim Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von Meta-nitrobenzoësäure in Methylalkohol oder aus Meta-nitrobenzoylchlorid und Methylalkohol (Chancel[6]), Bertagnini[7]). Der Aether ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Alkohol und Aether, besser in Methylalkohol und bildet weisse, bei 70° schmelzende Krystalle. Der Siedepunkt liegt bei 279°. Der Aether riecht und schmeckt schwach aromatisch.

m-Nitrobenzoësäure-äthyläther: $C_6H_4 \begin{cases} [1]\,CO.OC_2H_5 \\ [3]\,NO_2 \end{cases}$, wird durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung von m-Nitrobenzoësäure (E. Kopp[8]),

---

[1]) Ann. Ch. (1864) **129**, 133; vergl. Wilbrand u. Beilstein, ibid. (1863) **128**, 267.
[2]) Ibid. (1864) **131**, 92.
[3]) Schützenberger und Sengenwald, J. pr. Ch. (1863) **88**, 5.
[4]) Ann. Ch. (1840) **34**, 302.
[5]) Salkowsky, Berl. Ber. (1877) **10**, 1257.
[6]) Ann. Ch. (1849) **72**, 275.
[7]) Ibid. (1851) **79**, 269.
[8]) Jahresbericht 1848, 737.

Chancel [1]) oder aus m-Nitrobenzoylchlorid und Alkohol (Bertagnini [2]) oder durch Behandlung von Benzoësäure-äthyläther (§. 2025) oder Benzyläthyloxychlorid (§. 2001) mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure (List und Limpricht [3]), Hübner und Bente [4]) gewonnen. Er entsteht auch aus Benzoësäure, Aethylnitrat und Schwefelsäure in ätherischer Lösung (Fittica [5]). Der Aether bildet weisse, bei 41° schmelzende, dem monosymmetrischen Systeme angehörende Prismen von aromatischem Geruch und Geschmack, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Sein Siedepunkt liegt bei 298°. Mit alkoholischem Ammoniak liefert er m-Nitrobenzamid, mit Natriumamalgam m-Azobenzoësäureäther (§. 2172), mit Kalilauge Alkohol und m-nitrobenzoësaures Kali. Reductionsmittel führen ihn in m-Amidobenzoësäureäther (§. 2137) über. Wird der Aether mit Brom auf 170° bis 200° erhitzt, so wird m-Nitrobenzoësäure und Bromäthylen gebildet (Naumann [6]).

m-Nitrobenzoësäure-dibromphenyläther: $C_6H_4\begin{cases}[1]\ CO.O.C_6H_3Br_2\\ [3]\ NO_2\end{cases}$, entsteht nach List und Limpricht [7]), wenn man Benzoësäure-dibromphenyläther (§. 2029) in ein Gemisch von 1 Th. Salpetersäure und 2 Th. Schwefelsäure einträgt. Aus Alkohol krystallisirt er in kleinen, gegen 100° schmelzenden Nadeln, die beim Kochen mit Kalilauge in Nitrobenzoësäure und Dibromphenol zerfallen.

Aus Benzoësäure-phenyläther wird auf dieselbe Weise

m-Nitrobenzoësäure-dinitrophenyläther: $C_6H_4\begin{cases}[1]\ CO_2.C_6H_3<^{NO_2}_{NO_2}\\ [3]\ NO_2\end{cases}$, erzeugt. Dieser bildet ein krystallinisches, bei etwa 150° schmelzendes, in Alkohol und Aether wenig lösliches Pulver, welches durch alkoholische Kalilauge und auch durch Schwefelsäure in m-Nitrobenzoësäure und Dinitrophenol gespalten wird.

Meta-nitrobenzoylverbindungen.

2120. m-Nitrobenzoylchlorid: $C_7H_4ClNO_3 = C_6H_4\begin{cases}[1]\ CO.Cl\\ [3]\ NO_2\end{cases}$. Das Chlorid der Meta-nitrobenzoësäure wurde zuerst von Cahours [8]) aus Meta-nitrobenzoësäure und Phosphorchlorid erhalten. Bertagnini [9]) gewann es auch durch Einwirkung von Chlor auf Nitrobenzoylwasserstoff (§. 2011) im Sonnenlichte. Das Meta-nitrobenzoylchlorid ist leicht löslich in Aether und bildet lange Prismen, die bei 35° (Hugh [10]), 29° (Richardson [11]) schmelzen und bei 183—184° (bei 50—55 mm, bei gewöhnlichem Druck bei 275—278°) destilliren. Es riecht ähnlich dem Benzoylchlorid. In Wasser sinkt es unter und erfährt dann langsam, bei Zusatz von Alkalien rasch Zersetzung. Mit Holzgeist und Alkohol liefert es die entsprechenden Aether, mit

---

1) Ann. Ch. (1849) **72**, 275.
2) Ibid. (1851) **79**, 269.
3) Ibid. (1854) **90**, 206.
4) Berl. Ber. (1873) **6**, 806.
5) J. pr. Ch. (1878) N. F. **17**, 221.
6) Ann. Ch. (1865) **133**, 199.
7) Ibid. (1854) **90**, 200.
8) Ibid. (1849) **70**, 42.
9) Ibid. (1851) **79**, 268.
10) Berl. Ber. (1874) **7**, 1267.
11) Ibid. (1879) **12**, 351; vergl. Claisen und C. M. Thompson, ibid. **12**, 1943.

Ammoniak und Anilin, Amid und Anilid. Mit Cyansilber entsteht das Nitril der m-Nitrophenylglyoxylsäure.

m-Nitrobenzoësäureanhydrid: $C_{14}H_8N_2O_7 = \begin{matrix} C_6H_4\left\{\begin{matrix}[3]NO_2\\ [1]CO\end{matrix}\right. \\ C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [3]NO_2\end{matrix}\right. \end{matrix} > O$,

entsteht nach Gerhardt [1]), wenn 8 Th. meta-nitrobenzoësaures Natrium und 1 Th. Phosphoroxychlorid so lange erhitzt werden, bis der Geruch nach m-Nitrobenzoylchlorid verschwunden ist. Nach dem Waschen mit Wasser bleibt eine weisse, in siedendem Alkohol und Aether fast unlösliche Masse zurück, welche höher als m-Nitrobenzoësäure schmilzt.

Benzoësäure-m-Nitrobenzoësäureanhydrid: $\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [3]NO_3\end{matrix}\right. \end{matrix} > O$, wurde 1852 von Gerhardt aus Benzoylchlorid (5 Th.) und meta-nitrobenzoësaurem Natrium (7 Th.) erhalten; es krystallisirt aus Alkohol.

Meta-nitrobenzoësaures Silber liefert mit Chloracetyl neben Chlorsilber eine Verbindung von der Formel: $C_9H_7NO_5$, welche nach L. Liebermann [2]) kein Meta-nitrobenzoësäure-Essigsäureanhydrid: $\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [3]NO_2\end{matrix}\right. \end{matrix} > O$, zu sein scheint, sondern wahrscheinlich die Constitution: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}NO_2\\ CO.CH_2.COOH\end{matrix}\right.$, besitzt. Dieselbe ist leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser löslich, weniger in kaltem Wasser, und krystallisirt in langen, bei 130—132° schmelzenden Prismen. Mit Mineralsäuren geht sie in Meta-nitrobenzoësäure und Essigsäure über. In der Kälte liefert sie mit Bleioxyd ein in Nadeln krystallisirendes Bleisalz: $(C_9H_6NO_5)_2Pb + 2H_2O$. Durch Schwefelammonium entsteht eine in Wasser leicht lösliche Säure, welche die Zusammensetzung der Hippursäure (§. 2060) und Acetyl-amidobenzoësäure (§. 2139): $C_9H_9NO_3$, besitzt.

m-Nitrobenzamid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]NO_2\\ [3]CO.NH_2\end{matrix}\right.$, entsteht beim Schmelzen von m-nitrobenzoësaurem Ammoniak (Field [3]) oder bei der Einwirkung von Ammoniak auf Meta-nitrobenzoësäureäther oder Meta-nitrobenzoylchlorid (Chancel [4]), Reichenbach und Beilstein [5]). Es bildet gelbe monokline Nadeln, die wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind und bei 140—142° schmelzen. Mit Schwefelammonium geht es in Meta-amidobenzamid über.

Oenanthyliden-di-m-nitrobenzamid: $\begin{matrix} C_6H_4\left\{\begin{matrix}[3]NO_2\\ [1]CO.NH\end{matrix}\right. \\ C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.NH\\ [3]NO_2\end{matrix}\right. \end{matrix} \Big\} CH.C_6H_{13}$, wurde, entsprechend wie das Oenanthyliden-dibenzamid (§. 2048), von Medicus [6]) durch

[1]) Ann. Ch. (1853) **87**, 158.
[2]) Berl. Ber. (1877) **10**, 861.
[3]) Ann. Ch. (1848) **65**, 54.
[4]) Ibid. (1849) **72**, 276.
[5]) Ibid. (1864) **132**, 141.
[6]) Ibid. (1871) **157**, 47.

Erhitzen von Oenanthol mit m-Nitrobenzamid erhalten. Es ist unlöslich in Wasser, schwer in siedendem Aether, leicht in siedendem Weingeist löslich und bildet feine, bei 170° schmelzende Nadeln.

m-Nitrobenzanilid: $C_6H_4 \begin{cases} [1]CO.NH.C_6H_5 \\ [3]NO_2 \end{cases} = N \begin{cases} CO.C_6H_4.NO_2 \\ C_6H_5 \\ H \end{cases}$, wurde von Bertagnini [1]) bei der Einwirkung von Anilin auf m-Nitrobenzoylchlorid erhalten. Nach Engler und Volkhausen [2]) wird es vortheilhafter dargestellt, wenn man m-Nitrobenzoësäure und Anilin während mehrerer Stunden auf 110—120° erhitzt, bis keine Wasserbildung mehr bemerkbar ist.

Das Meta-nitrobenzanilid ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Es schmilzt bei 144° und sublimirt in gelben Nadeln. Durch Zinn und Salzsäure wird es in das bei 114° schmelzende Meta-amidobenzanilid verwandelt.

m-Nitrobenzoyl-m-nitranilin:

$$C_6H_4 \begin{cases} [1]\ CO.NH\ [1] \\ [3]\ NO_2 \end{cases} \begin{matrix} NO_2[3] \\ \end{matrix} \Big\} C_6H_4 = C_6H_4 \begin{cases} [1]\ NH.CO.C_6H_4.NO_2 \\ [3]\ NO_2 \end{cases}.$$

entsteht nach Hugh [3]) aus m-Nitrobenzoylchlorid und m-Nitranilin (§. 1694) in Aether, nach Engler und Volkhausen [4]) durch Erhitzen von Meta-nitrobenzoësäure mit Meta-nitranilin.

Es bildet aus Amylalkohol krystallisirt weisse, bei 187° schmelzende Nadeln, die sehr wenig löslich in Wasser, Aether und verdünnten Säuren sind. Mit Schwefelammonium entsteht m-Amidobenzoyl-m-diamidobenzol, mit Zinn und Salzsäure eine Base, der wahrscheinlich die Constitution: $C_6H_4 \begin{cases} [1]C \begin{matrix} -NH\ [1] \\ =N\ [3] \end{matrix} \\ [3]NH_2 \end{cases} C_6H_4$, zukommt.

m-Nitrobenzoyl-o-nitro-p-nitranilin $= C_6H_4 \begin{cases} [1]CO.NH\ [1] \\ [3]NO_2 \end{cases} \begin{matrix} NO_2[4] \\ NO_2[2] \end{matrix} \Big\} C_6H_3$

$= C_6H_3 \begin{cases} [1]\ NH.CO.C_6H_4.NO_2 \\ [2]\ NO_2 \\ [4]\ NO_2 \end{cases}$, erhielt v. Schwartz [5]) durch Nitriren von Benzoyl-o-nitranilin und von Benzoyl-p-nitranilin (§. 2051). Es schmilzt bei 165° und geht bei der Spaltung in m-Nitrobenzoësäure und das bei 182—183° schmelzende Dinitranilin über.

m-Nitrobenzoyl-p-toluidin: $C_6H_4 \begin{cases} [1]CO.NH\ [4] \\ [3]NO_2 \end{cases} \begin{matrix} CH_3[1] \\ \end{matrix} \Big\} C_6H_4$, schmilzt nach v. Schack [6]) bei 162° und liefert mit Salpetersäure das in langen gelben, bei 188°,5 schmelzenden Nadeln krystallisirende

---

1) Ann. Ch. (1851) **79**, 268.
2) Berl. Ber. (1875) **8**, 34.
3) Ibid. (1874) **7**, 1268.
4) Ibid. (1875) **8**, 34.
5) Ibid. (1877) **10**, 1708.
6) Ibid. (1877) **10**, 1711.

m-Nitrobenzoyl-m-nitro-p-toluidin: $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [1]\ CO.NH \\ [3]\ NO_2 \end{matrix} \right. \begin{matrix} CH_3\ [1] \\ NO_2\ [3] \\ [4] \end{matrix} \Big\{ C_6H_3$.

Letzteres kann leicht in m-Nitrobenzoësäure und m-Nitro-p-toluidin (Schmp. 114° bis 115°) gespalten werden. Mit Zinn und Salzsäure geht es in eine später beschriebene, zu der m-Amidobenzoësäure gehörige Anhydrobase über.

m-Nitrobenzoyl-mesidin:

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [1]\ CO.NH.C_6H_2.(CH_3)_3 \\ [3]\ NO_2 \end{matrix} \right. = C_6 \left\{ \begin{matrix} [1]\ NH.CO.C_6H_4.NO_2 \\ [2]\ CH_3 \\ [3]\ H \\ [4]\ CH_3 \\ [5]\ H \\ [6]\ CH_3 \end{matrix} \right. ,$$

wurde durch v. Schack aus Nitrobenzmesidin (Schmp. 75°) und m-Nitrobenzoylchlorid dargestellt. Beim Behandeln mit Salpetersäure geht es in

m-Nitrobenz-mononitromesidin: $C_6 \left\{ \begin{matrix} [1]\ NH.CO.C_6H_4.NO_2 \\ [2]\ CH_3 \\ [3]\ NO_2 \\ [4]\ CH_3 \\ [5]\ H \\ [6]\ CH_3 \end{matrix} \right.$, welches

bei 207° schmilzt und in

m-Nitrobenz-dinitromesidin: $C_6 \left\{ \begin{matrix} [1]\ NH.CO.C_6H_4.NO_2 \\ [2]\ CH_3 \\ [3]\ NO_2 \\ [4]\ CH_3 \\ [5]\ NO_2 \\ [6]\ CH_3 \end{matrix} \right.$, dessen

Schmelzpunkt bei 307° liegt, über.

m-Nitrobenzoyl-glycocoll, Meta-nitrohippursäure: $C_9H_8N_2O_5$ $= C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [1]\ CO.NH.CH_2.CO.OH \\ [3]\ NO_2 \end{matrix} \right.$. Diese Säure wurde 1851 von Bertagnini[1]) in der Art dargestellt, dass er Meta-nitrobenzoësäure einnahm (80 grm hintereinander, in Portionen zu 6 grm täglich) und aus dem Harn die Nitrohippursäure isolirte. Er konnte dieselbe Nitrohippursäure auch durch Behandeln von Hippursäure (§. 2060) mit kalter Salpeter-Schwefelsäure erhalten. Die Nitrohippursäure ist leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich, in kaltem Wasser ist sie etwas löslicher als Hippursäure (in 271 Th. bei 23°). Aus Alkohol krystallisirt sie in seideglänzenden, bei 162° schmelzenden Nadeln. Von Schwefelammonium wird die Nitrohippursäure zu Amidohippursäure (§. 2137) reducirt; beim Kochen mit conc. Salzsäure erleidet sie Spaltung in Glycocoll und Meta-nitrobenzoësäure; durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht eine krystallisirbare Säure, welche wahrscheinlich Meta-nitrobenzoglycolsäure ist.

Die Salze der Meta-nitrohippursäure sind zum grossen Theil krystallisirbar und bilden meist concentrisch gruppirte Nadeln. Das Kalisalz und Natronsalz sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und zeigen alkalische Reaction.

---

[1]) Ann. Ch. (1851) 78, 100. Schwanert, ibid. (1859) 112, 69.

Das Kalksalz: $(C_9H_7N_2O_5)_2Ca + 3H_2O$, ist schwer in Alkohol und kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser löslich. Dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel zeigt das Zinksalz: $(C_9H_7N_2O_5)_2Zn + 6H_2O$, und das Silbersalz: $C_9H_7N_2O_5Ag$. Das Kupfersalz: $(C_9H_7N_2O_5)_2Cu + 5H_2O$, krystallisirt in hellblauen, seideglänzenden Nadeln, die ihr Krystallwasser bei 100—110° verlieren.

m-Nitrobenzoylharnstoff: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.NH.CO.NH_2\\ [3]NO_2\end{cases} = CO\begin{cases}NH.CO.C_6H_4.NO_2\\ NH_2\end{cases}$, ist von Griess [1]) aus Harnstoff und Meta-nitrobenzoylchlorid erhalten worden. Er bildet zarte weisse rhombische Blättchen, die sehr schwer in kochendem Wasser und Alkohol löslich sind. Durch Reduction mit Schwefelammonium wird er in Meta-amidobenzoylharnstoff (§. 2137) verwandelt.

m-Nitrobenzoyl-phenyl-sulfoharnstoff: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.NH.CS.NH.C_6H_5\\ [3]NO_2\end{cases}$, wurde von Miquel aus Benzoyl-phenyl-sulfoharnstoff und Salpetersäure erhalten und schmilzt bei 230°.

2121. m-Nitrobenzonitril: $C_6H_4\begin{cases}[1]CN\\ [3]NO_2\end{cases}$, entsteht beim Erwärmen von Benzonitril (§. 2083) mit rauchender Salpetersäure oder Salpeter-Schwefelsäure (Gerland); nach Beilstein und Kuhlberg [2]) erhält man es auch aus Meta-nitrobenzamid mit Phosphorsäureanhydrid oder Phosphorchlorid. Das Meta-nitrobenzonitril bildet farblose, seideglänzende, bei 118° schmelzende Nadeln, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig löslich sind. Mit Säuren oder Alkalien geht es in Nitrobenzoësäure über, mit Zinn- und Salzsäure in Meta-amidobenzoësäure (§. 2135). Von Zinn und Eisessig wird es in Meta-amidobenzonitril verwandelt (Fricke [3]).

2122. p-Nitrobenzoësäure, Nitrodracylsäure [4]): $C_7H_5NO_4 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [4]NO_2\end{cases}$.

Die Para-nitrobenzoësäure wurde 1843 zuerst von Glénard und Boudault bei der Behandlung von Toluol (Dracyl, weil aus Drachenblut erhalten) mit Salpetersäure neben Nitrotoluol gewonnen und daher als Nitrodracylsäure bezeichnet. Auf dieselbe Weise wurde sie 1863 von Wilbrand und Beilstein und von G. Fischer erzeugt und näher untersucht. Fischer nannte sie Para-

[1]) Berl. Ber. (1873) **8**, 222.

[2]) Ann. Ch. (1868) **146**, 336.

[3]) Berl. Ber. (1874) **7**, 1321.

[4]) Glénard und Boudault, Ann. Ch. (1843) **48**, 343. Wilbrand und Beilstein, ibid. (1863) **126**, 255; (1863) **128**, 258. G. Fischer, ibid. (1863) **127**, 137. Reichenbach und Beilstein, ibid. (1864) **132**, 144. Beilstein und Geitner, ibid. (1866) **139**, 335. Kekulé, Zeitschr. f. Ch. (1867) N. F. **3**, 226. Körner, ibid. (1869) N. F. **5**, 636. Rosenstiehl, ibid. (1869) N. F. **5**, 701. Jaffé, Berl. Ber. (1874) **7**, 1673. Beilstein und Kuhlberg, Zeitschr. f. Ch. (1867) N. F. **3**, 467. Hübner und Bente, Berl. Ber. (1873) **6**, 805. Baeyer und Emmerling, ibid. (1869) **2**, 681. Beilstein und Kuhlberg, Zeitschr. f. Ch. (1871) N. F. **7**, 488; Ann. Ch. (1872) **163**, 128. Plascuda und Zincke, Berl. Ber. (1874) **7**, 982. G. Schultz, Ann. Ch. (1874) **174**, 211. 220, 223. Zinin, Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 563. Fleischer, ibid. (1867) N. F. **3**, 376. Erlenmeyer, Berl. Ber. (1875) **8**, 393. Griess, ibid. (1875) **8**, 528; (1877) **10**, 1871. Ladenburg, ibid. (1875) **8**, 535. Salkowsky, ibid. (1875) **8**, 636.

nitrobenzoësäure; er sowie auch später Reichenbach und Beilstein bedienten sich zu ihren Versuchen einer Säure, welche im Grossen bei der Nitrobenzolbereitung aus Rohbenzol als Nebenproduct gewonnen war. Die so gebildete Säure stammt offenbar von der Oxydation des anfänglich gebildeten Paranitrotoluols: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CH_3\\ [4]\,NO_2\end{cases}$, durch Salpetersäure her. Aus reinem Paranitrotoluol wurde sie durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten (Beilstein und Geitner, Kekulé, Körner, Rosenstiehl). Nach Jaffé geht auch im Organismus eines Hundes Para-nitrotoluol in Para-nitrobenzoësäure über. Die Para-nitrobenzoësäure entsteht nun nicht allein durch Oxydation des Para-nitrotoluols, sondern auch aller derjenigen, der Parareihe angehörenden Disubstitutionsproducte des Benzols, welche eine Nitrogruppe und eine Seitenkette enthalten, die bei der Oxydation in die Carboxylgruppe übergehen kann. Die Bildung der Para-nitrobenzoësäure ist daher durch Oxydation von Paranitrobenzylalkohol (§. 1981, Beilstein und Kuhlberg), p-Nitrobenzylbromid (§. 1983), Para-nitrobenzylchlorid (§. 1982, Beilstein und Geitner), Para-nitrobenzalchlorid (§. 2012, Hübner und Bente), Para-nitrobenzalbromid (Wachendorff), Para-nitrozimmtsäure (Baeyer und Emmerling) und Para-nitrozimmtsäureäther (Beilstein und Kuhlberg) beobachtet worden. Aus demselben Grunde entsteht sie auch durch Oxydation der Para-nitro-alpha-toluylsäure (Radziszewsky), des Dinitrophenylketons (Plascuda und Zincke), des Paranitrodiphenyls, Para-nitro-para-amidodiphenyls und des Para-nitro-para-bromdiphenyls (G. Schultz). Auf einer Oxydation mit vorangegangener Nitrirung beruht die Bildung der Para-nitrobenzoësäure aus Desoxybenzoin (Zinin) und aus Thionessal (Fleischer) durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure. Rosenstiehl[1]) (1869) und später Erlenmeyer (1875) vermutheten, dass die Para-nitrobenzoësäure auch neben Ortho- und Meta-nitrobenzoësäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Benzoësäure entsteht. Diese Vermuthung wurde durch die Beobachtungen von Griess, Ladenburg und Salkowsky bestätigt. Nach Griess wird auf diese Weise 1,8 pct. Para-nitrobenzoësäure erhalten. Hassenpflug[2]) erhielt sie neben Pikrinsäure bei der Oxydation von Nitrobenzol mit Braunstein und Schwefelsäure.

Darstellung. Um die Para-nitrobenzoësäure darzustellen, empfiehlt es sich zuerst Toluol in Nitrotoluol umzuwandeln und dieses durch fractionirte Destillation möglichst in das flüssige, bei 222—223° siedende Ortho-nitrotoluol und das feste, bei 54° schmelzende und bei 236° siedende Para-nitrotoluol zu zerlegen. Die Mittelfractionen enthalten geringe Mengen der Metamodification (Schmp. 16°; Sdp. 230—231°). Hierauf wird das möglichst gereinigte Para-nitrotoluol mit 4 Th. Kaliumdichromat und 6 Th. conc. Schwefelsäure, welche man mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt hat, am Rückflusskühler gekocht, bis die Flüssigkeit grün geworden ist. Man destillirt dann mit den Wasserdämpfen das unveränderte Nitrotoluol ab und lässt erkalten, wobei sich meist schon die schwer lösliche

[1]) Rosenstiehl, Berl. Ber. (1869) 2, 430.

[2]) Hassenpflug, Inaug.-Dissert., Marburg 1876.

Para-nitrobenzoësäure abscheidet. Oder man kocht die chromhaltige Lösung wiederholt mit Soda aus und zersetzt das im Filtrate befindliche Natronsalz mit Salzsäure (Beilstein und Geitner). Michael und Norton [1]) empfehlen das Para-nitrotoluol mit 2,5 Th. Kaliumpermanganat und 40 Th. Wasser zu oxydiren.

Die Para-nitrobenzoësäure ist schwer (in 1200 Th. bei 17°) in kaltem, leichter (in 140 Th.) ohne zu schmelzen in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in gelblich weissen glänzenden Blättchen. Sie schmilzt bei 240° und sublimirt in Nadeln. Ihr spec. Gew. ist 1,5804.

Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert sie Essigsäure (Widnmann [2]). Von Zink und Salzsäure wird sie nach Wilbrand und Beilstein nicht angegriffen. Schwefelammonium liefert Para-amidobenzoësäure (vergl. §. 2142), ebenso Zinn und Salzsäure. Natriumamalgam verwandelt sie in Para-azobenzoësäure (§. 2173). Ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure führt sie beim längeren Erhitzen in ein Gemisch von β- und ε-Dinitrobenzoësäure (§. 2128) über (Hübner und Stromeyer [3]), Claus und Halberstadt [4]); von Brom wird sie nur schwer angegriffen.

Salze und Aether [5]).

Das Kalisalz krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in dünnen, sehr breiten, farblosen rhombischen Tafeln, die dem sublimirten Naphtalin ähneln. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur in 3 Th., bei 100° in 0,5 Th. Wasser löslich. Das Natronsalz: $C_6H_4.NO_2.CO_2Na + 3H_2O$ (triklin), ist in Wasser leicht löslich. Das Barytsalz: $(C_6H_4.NO_2.CO_2)_2Ba + 5H_2O$, bildet durchsichtige gelbe monokline Säulen, welche in 250 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in 8 Th. von 100° löslich sind. Mit benzoësaurem Baryt bildet es ein wasserfreies Doppelsalz: $(C_6H_5.CO_2 + C_6H_4NO_2.CO_2)Ba$, welches farblose oder nur wenig gelb oder braun gefärbte Drusen linsenförmiger Krystallaggregate darstellt. Die hieraus abgeschiedene Säure schmilzt bei 192° (Salkowsky). Das Kalksalz: $(C_6H_4.NO_2CO_2)_2Ca + 9H_2O$, krystallisirt in Blättchen, welche in 32 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und 12 Th. bei 100° löslich sind. Es giebt mit benzoësaurem Kalk ein Doppelsalz, welches mit 3 Mol. Krystallwasser anschiesst. Das Silbersalz und das wasserfreie Bleisalz krystallisiren in Nadeln, das Zinksalz: $(C_6H_4NO_2.CO_2)_2Zn + 2H_2O$, in Blättchen, welche sich in 135 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und 80 Th. von 100° lösen. Das Magnesiasalz: $[C_6H_4.NO_2.CO_2]_2Mg + 7H_2O$, krystallisirt im asymmetrischen System.

Der Methyläther: $C_6H_4\begin{cases}[1]\ CO.OCH_3\\ [4]\ NO_2\end{cases}$, bildet farblose, perlmutterglänzende Blättchen, welche bei 97° schmelzen.

---

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 580.

[2]) Ann. Ch. (1878) **193**, 205.

[3]) Berl. Ber. (1880) **13**, 461.

[4]) Ibid. (1880) **13**, 815.

[5]) Vergl. besonders Socoloff, J. pr. Ch. (1864) **93**, 426. Wilbrand und Beilstein, Ann. Ch. (1863) **128**, 261. Bilfinger, ibid. (1865) **135**, 152. Beilstein und Kuhlberg, ibid. (1872) **163**, 128. Salkowsky, Berl. Ber. (1876) **9**, 24; (1877) **10**, 1257.

Der Aethyläther: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}\lbrack 1\rbrack\, CO.OC_2H_5 \\ \lbrack 4\rbrack\, NO_2\end{matrix}\right.$, aus Para-nitrobenzoësäure, Alkohol und Salzsäure entstehend, krystallisirt in triklinen, bei 57° schmelzenden Blättchen, welche von Alkohol leicht gelöst werden.

p-Nitrobenzoylchlorid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}\lbrack 1\rbrack\, CO.Cl \\ \lbrack 4\rbrack\, NO_2\end{matrix}\right.$. Dieser nicht näher beschriebene Körper liefert in Gegenwart von Chlorzink in analoger Weise wie das Benzoylchlorid (§. 2036) mit Dimethylanilin das Paranitroderivat des Bittermandelöl- oder Malachitgrüns (E. Fischer und O. Fischer[1]). Mit Aethylhydrazin entsteht nach E. Fischer[2]) eine gut krystallisirende Verbindung.

p-Nitrobenzamid: $C_7H_6N_2O_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}\lbrack 1\rbrack\, CO.NH_2 \\ \lbrack 4\rbrack\, NO_2\end{matrix}\right.$, wird nach Reichenbach und Beilstein[3]) beim Erhitzen von p-Nitrobenzoësäureäther mit alkoholischem Ammoniak erzeugt und bildet bei 197—198° schmelzende Nadeln, die wenig löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und Aether sind.

p-Nitrobenzanilid: $C_{13}H_{10}N_2O_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}\lbrack 1\rbrack\, CO.NH.C_6H_5 \\ \lbrack 4\rbrack\, NO_2\end{matrix}\right.$, entsteht beim Erhitzen von p-Nitrobenzoësäure mit Anilin auf etwa 250° unter Abspaltung von Wasser. Es ist in Wasser kaum, in absolutem Alkohol und Aether ziemlich löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in kleinen Blättchen, die bei ungefähr 204° schmelzen. Mit Zinn und Salzsäure liefert es p-Amidobenzanilid (J. Leo[4]).

p-Nitrobenzoylglycocoll, Para-nitrohippursäure: $C_9H_8N_2O_5 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}\lbrack 1\rbrack\, CO.NH.CH_2.COOH \\ \lbrack 4\rbrack\, NO_2\end{matrix}\right.$, entsteht nach Jaffé[5]) neben Para-nitrobenzoësäure beim Durchgang von Para-nitrotoluol durch den thierischen Organismus und findet sich als para-nitrohippursaurer Harnstoff im Harn. Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in grossen, orangeroth gefärbten Prismen, die bei 129° schmelzen, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Das mit 4 Mol. Krystallwasser krystallisirende Barytsalz, aus dem Harnstoffsalz mit kohlensaurem Baryt erhalten, bildet lange asbestartige, schwach gelbliche Nadeln, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind; bei 120° verliert es sein Krystallwasser. Das Silbersalz ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in langen Nadeln. Das Harnstoffsalz ist leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löslich und krystallisirt in farblosen glänzenden, bei 179—180° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen. Seine Lösung reagirt stark sauer.

p-Nitrobenzonitril[6]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}\lbrack 1\rbrack\, CN \\ \lbrack 4\rbrack\, NO_2\end{matrix}\right.$, entsteht aus Para-nitrobenzamid beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid und bildet bei 147° schmelzende, perl-

[1]) Berl. Ber. (1879) **12**, 800, 2344.
[2]) Ann. Ch. (1879) **199**, 293.
[3]) Ibid. (1864) **132**, 141; vergl. auch ibid. (1863) **128**, 263.
[4]) Inaug.-Dissert., Halle 1875, 23.
[5]) Berl. Ber. (1874) **7**, 1673.
[6]) Engler, Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 614. Fricke, Berl. Ber. (1874) **7**, 1321.

mutterglänzende Blättchen, welche wenig in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Eisessig und Chloroform löslich sind. Es destillirt unzersetzt. Mit conc. Salzsäure liefert es Para-nitrobenzoësäure, mit Zinn und Eisessig Para-amidobenzonitril.

Weitere isomere Modificationen der Mononitrobenzoësäure.

2123. Es ist oben angegeben worden, dass beim Nitriren der Benzoësäure alle drei der Theorie nach möglichen Modificationen der Mononitrobenzoësäure gebildet werden, von denen als das Hauptproduct die Metaverbindung erhalten wird. Die oben angeführte Darstellungs- und Trennungsmethode ermöglicht es nun leicht, aus dem Reactionsproduct jede einzelne der drei Verbindungen in reinem Zustande zu gewinnen, dieses schliesst die Möglichkeit jedoch nicht aus, dass in dem Rohproduct noch andere Körper ausser den Mononitrosäuren enthalten sein können. Auch bei normal verlaufender Reaction werden immer kleine Mengen Benzoësäure unangegriffen bleiben, ein Theil der Meta-nitrobenzoësäure wird in δ-Dinitrobenzoësäure verwandelt, ferner etwas Ortho-nitrobenzoësäure höher zu α-, β-, γ-Dinitrobenzoësäure und Styphninsäure nitrirt werden. Von letzterer Säure rührt wahrscheinlich auch die intensive gelbe Färbung des Gemisches der Säuren her. Para-nitrobenzoësäure kann bei weiterem Behandeln mit Salpetersäure eine Umwandlung in β- und ε-Dinitrobenzoësäure erfahren.

Obwohl die soeben erwähnten Nebenproducte nur einen kleinen Theil des Reactionsproductes ausmachen werden, so dürfte ihre Anwesenheit — falls man das oben angegebene, bewährte Darstellungs- und Trennungsverfahren nicht einschlägt — einen nicht unwesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der erhaltenen Producte ausüben.

Wie viele andere Nitrokörper (z. B. Pikrinsäure, Pikrylchlorid, Dinitroanthrachinon etc.) haben nämlich auch die Nitrobenzoësäuren die Eigenschaft, unter einander und mit Benzoësäure moleculare Verbindungen nach constanten Gewichtsverhältnissen einzugehen. Auch den Salzen dieser Körper und den Aethern kommt dieselbe Eigenschaft zu. Diese molecularen Verbindungen besitzen sogar eine ziemliche Festigkeit, so dass z. B. die sogenannte Benzoësäure-Nitrobenzoësäure mit Hülfe von Wasserdampf nicht in ihre Componenten zerlegbar ist. Das Nitrirungsproduct der Benzoësäure kann daher durch Umkrystallisiren aus Wasser allein nicht in die einzelnen Säuren geschieden werden. Es ist aber ersichtlich, dass selbst kleine, auch durch die Analyse nicht nachweisbare Beimengungen erheblich den Schmelzpunkt und die Löslichkeit der Nitrobenzoësäuren abzuändern im Stande sind, wie dieses früher für die Benzoësäure (vergl. Salylsäure) gezeigt und später durch Schmelzpunktbestimmungen von Gemischen aus verschiedenen Nitrobenzoësäuren und aus Nitrobenzoësäuren mit Benzoësäure (Salkowsky, L. Liebermann, Widnmann) noch besonders nachgewiesen worden ist. Dazu kommt, dass die Meta-nitrobenzoësäure, wie oben auseinandergesetzt wurde, gewöhnlich bei 140° bis 141°, unter gewissen Bedingungen aber bei 135° schmilzt.

Die hier berührten Verhältnisse lassen es erklärlich erscheinen, dass einige Chemiker, welche das Reactionsproduct in genügender Weise zu trennen ausser Acht liessen, zu der Annahme gelangten, dass es mehr als drei Modificationen der Nitrobenzoësäure gäbe.

Schon vor längerer Zeit behauptete Mills[1]) die Existenz von 4 isomeren Nitrobenzoësäuren (α-, β-, γ-, δ-).

[1]) Jahresb. 1865, 342; 1866, 342.

In neurer Zeit will Fittica [1]) durch eigenthümliche Kunstgriffe, die wesentlich darin bestanden, dass er alle von anderen Chemikern bewährt gefundenen Reinigungsmethoden auf das Sorgfältigste vermied, abgesehen von den drei abgehandelten Nitrobenzoësäuren noch fünf neue isomere Mononitrobenzoësäuren erhalten haben. Dieselben, nach eigenthümlichen Darstellungsmethoden gebildet, stehen in ihren Eigenschaften der oben beschriebenen m-Nitrobenzoësäure sehr nahe und gehen leicht bei allen Reactionen in dieselbe oder in Derivate oder Zersetzungsproducte derselben über, so dass die Vermuthung sehr nahe liegt, dass Fittica nur eine nicht genügend gereinigte m-Nitrobenzoësäure unter Händen hatte. Zum Vergleich sind in folgender Tabelle die Eigenschaften der fünf Säuren Fittica's mit denen der m-Nitrobenzoësäure zusammengestellt.

Namen der Säure.	Schmelzp. der Säure.	Anzahl der Kryst. wasser-Mol. des Barytsalzes.	Geschmack	Schmelzp. des Aethyläthers.	Löslichkeit in Wasser von 16°.	Schmelzp. der entsprechend. Amidosäure.
Meta-nitrobenzoësäure	140—141° 135—136°	$4H_2O$	bitter	41°	425 (b. 16°.5)	173—174°
I. sog. 4. Nitrobenzoësäure . . .	125—127°	dto.	dto.	37—38°	379,7	154—160°
II. 2. citronengelbe Nitrobenzoësäure	128—130°	dto.	dto.	39°	284,5	170°
III. isomere 4. Nitrobenzoësäure . .	136°	dto.	dto.	37—38°	373	154—160°
IV. 3. citronengelbe Nitrobenzoësäure	135°	dto.	dto.	39°	340,9	170°
I. 1. citironengelbe Nitrobenzoësäure	141—142°	dto.	dto.	41°	309	178°

Von den Säuren I, III und V gelang es Bodewig [2]) durch eine krystallographische Untersuchung — nachdem er allerdings die Fittica'schen Präparate durch Umkrystallisiren weiter gereinigt hatte — die Identität mit m-Nitrobenzoësäure nachzuweisen, während er aus II und IV keine messbaren Krystalle zu züchten vermochte.

Es ist oben bereits erwähnt worden, dass die m-Nitrobenzoësäure nach Bodewig in drei physikalisch isomeren Modificationen, die dem monoklinen System angehören, zu krystallisiren vermag, in einer stabilen der γ- und zwei labilen der α- und β-Modification. Von diesen drei physikalisch isomeren Modificationen, die alle bei 141—142° schmelzen und deren Axenelemente Aehnlichkeiten zeigen, wie sie sich häufig bei physikalisch isomeren Körpern finden, wird die γ-Modification, nach Bodewig's Versuchen, um so leichter erhalten, je reiner die zur Krystallisation verwandte m-Nitrobenzoësäure ist, unreinere Lösungen ergeben die β-Modification und nur aus stark verunreinigten Lösungen wird die α-Modification

[1]) Berl. Ber. (1875) **8**, 252, 710, 741; (1876) **9**, 786, 794; (1877) **10**, 481 bis 489, 1630; (1878) **11**, 1207; J. pr. Ch. (1878) N. F. **17**, 184.

[2]) Berl. Ber. (1879) **12**, 1983. Zeitschr. f. Kryst. (1880) **4**, 58, sowie Privatmittheilungen.

erhalten. So schied von Kahlbaum bezogene Säure in ihren ersten Krystallisationen nur γ-Modification ab, später entstanden auch Krystalle der β-Modification. Aus einer Lösung der citronengelben Säure Nr. V (Schmp. 142°) wurde nur β-Modification erhalten. Die Säure Nr. III (Schmp. 136°) schied ausschliesslich Krystalle der γ-Modification ab. Die labile α-Modification wurde nur aus den offenbar recht verunreinigten, bei 127° schmelzenden Krystallen der Säure Nr. I gewonnen durch Umkrystallisiren aus Aceton.

Die beiden labilen Modificationen bilden anfangs klare Krystalle, die bald matt werden, die der α-Modification nach einigen Stunden, die der β-Modification nach einigen Tagen, offenbar indem sie in die γ-Modificationen übergehen. Für die α-Modification ist dieser Uebergang wegen Mangel an Material nicht constatirt worden, wohl aber verwandeln sich die Krystalle der β-Modification, wenn man sie in ihren Mutterlaugen sich selbst überlässt, allmählich in Krystalle der γ-Modification.

Der Nachweis der chemischen Identität der labilen α- und β-Modification der m-Nitrobenzoësäure mit der stabilen γ-Modification wurde von Bodewig noch dadurch gestützt, dass es ihm gelang, durch eine krystallographische Untersuchung zu zeigen, dass

1) Aethyläther aus gewöhnlicher m-Nitrobenzoësäure,
2) " " der Säure I, Schmp. 127° (die nur α-Modification ergab) direct dargestellt,
3) " " der Säure I, Schmp. 127°; indirect dargestellt aus dem Silbersalz der Säure und Jodäthyl,
4) " " der Säure IV, Schmp. 142° (der nur β-Modification ergab)

unter sich zweifellos identisch sind.

Fittica erklärt nun freilich die von Erlenmeyer und Widnmann[1]), Widnmann[2]), Griess[3]), Ladenburg[4]), Hübner[5]), Salkowsky[6]) und L. Liebermann[7]) gegen die Existenz seiner fünf neuen Nitrobenzoësäuren gemachten Einwände für nicht stichhaltig, weil diese Forscher ihre Substanzen nicht auf dem von ihm angegebenen Wege, welcher Uebergänge in die gewöhnliche m-Nitrobenzoësäure ausschliessen soll, dargestellt hatten. Auch die Bemerkungen von Claus[8]), der in dem nach Fittica's Angaben dargestellten Reactionsproduct nur m-Nitrobenzoësäure, o-Nitrobenzoësäure und gelbe Farbstoffe (s. oben), aber keine der von Fittica beschriebenen Säuren auffinden konnte, veranlassten Fittica nicht seine Ansicht in Betreff der Existenz weiterer Modificationen der Nitrobenzoësäure aufzugeben. Selbst Bodewig's Krystallmessungen erkennt Fittica[9]) keine Beweiskraft zu, er erklärt einfach: „Beispiele gleicher Krystallform und verschiedener Zusammensetzung, beziehungsweise Constitution hat man von jeher in Menge gehabt etc.“

---

[1]) Berl. Ber. (1875) 8, 392.
[2]) Ibid. (1877) 10, 1159; Ann. Ch. (1878) **193**, 210.
[3]) Berl. Ber. (1875) 8, 526.
[4]) Ibid. (1875) 8, 535.
[5]) Ibid. (1875) 8, 570.
[6]) Ibid. (1875) 8, 636.
[7]) Ibid. (1877) **10**, 1036.
[8]) Ibid. (1880) **13**, 891.
[9]) Ibid. (1880) **13**, 1537.

Dinitrobenzoësäuren.

2124. Während die Theorie 6 verschiedene Dinitrobenzoësäuren von der Formel: $C_7H_4N_2O_6 = C_6H_3 \begin{cases} CO.OH \\ NO_2 \\ NO_2 \end{cases}$, voraussieht, sind bis jetzt 5 Modificationen erhalten worden.

Von diesen entsteht die am längsten bekannte, unten als δ-Dinitrobenzoësäure [1]) bezeichnete Verbindung beim Behandeln von m-Nitrobenzoësäure mit Salpeter-Schwefelsäure, die β- und ε-Säure ebenso aus p-Nitrobenzoësäure [2]). o-Nitrobenzoësäure liefert bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure nicht allein 3 Dinitrobenzoësäuren [3]) (α-, β- und γ-), sondern auch noch einen vierten Nitrokörper, nämlich das Trinitroresorcin (Styphninsäure §. 1858), welchem nach neuen Untersuchungen von Bantlin [4]) die Constitution:

OH (1); NO$_2$ (6), H (2); NO$_2$ (5), OH (3); NO$_2$ (4)

zukommt.

Zur Darstellung und Trennung der α-, β- und γ-Dinitrobenzoësäuren und der Styphninsäure verfährt man am besten nach Griess in der Weise, dass man 1 Th. o-Nitrobenzoësäure in 10 Th. einer gelinde erwärmten Mischung gleicher Theile rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure einträgt und dann das Gemisch noch ungefähr 15 Minuten lang in gelindem Sieden erhält. Man giesst hierauf in kaltes Wasser und lässt das Product zur vollständigeren Abscheidung der Nitroverbindungen mehrere Wochen stehen. Nach Ablauf dieser Zeit wird filtrirt, und der Rückstand durch Waschen mit kaltem Wasser von Schwefelsäure und Salpetersäure möglichst befreit.

Um die Säuren zu isoliren, führt man das Gemenge durch Kochen mit kohlensaurem Baryt in wässriger Lösung in die Barytsalze über und trennt letztere, die eine sehr ungleiche Löslichkeit in Wasser zeigen, durch Krystallisation; hierauf werden aus den Barytsalzen die Säuren mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und durch Umkrystallisiren aus Wasser weiter gereinigt.

Der Uebersicht wegen sind die Eigenschaften der 4 Säuren und ihrer Barytsalze in folgender Tabelle zusammengestellt:

---

[1]) Cahours, Ann. Ch. (1849) **69**, 241.

[2]) Hübner und Stromeyer, Berl. Ber. (1880) **13**, 461. Claus und Halberstadt, ibid. (1880) **13**, 815.

[3]) Griess, Berl. Ber. (1874) **7**, 1223; vergl. auch H. Salkowsky, ibid. (1875) **8**, 637.

[4]) Ibid. (1878) **11**, 2107.

	Schmelzpunkt.	Löslichkeit in		Barytsalz			
		kaltem Wasser	heissem Wasser	Krystallform	enthält Krystallwasser	Löslichkeit in kaltem Wasser	Löslichkeit in heissem Wasser
Styphninsäure	175°	sehr schwer	ziemlich	Prismen	3 Mol.	sehr schwer	sehr schwer.
α-Dinitrobenzoësäure	177°	schwer	„	Blättchen	4 Mol.	sehr schwer	schwer.
β- „	181°	„	„	Tafeln	3 Mol.	zieml. leicht	leicht.
γ- „	202°	„	leicht	Nadeln	2 Mol.	sehr leicht	sehr leicht.

Die β-Dinitrobenzoësäure (Ortho-para-dinitrobenzoësäure) wird auch gebildet, wenn man o-p-Dinitrotoluol: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]\,CH_3\\ [2]\,NO_2\\ [4]\,NO_2\end{matrix}\right.$, in zugeschmolzenen Röhren mit rauchender Salpetersäure oxydirt [1]) oder p-Nitrobenzoësäure längere Zeit mit Salpeter-Schwefelsäure erhitzt (Hübner und Stromeyer).

Durch gelinde wirkende Reductionsmittel, z. B. Schwefelammonium, oder durch Zinnchlorür aus einer berechneten Menge Zinn, wird man aller Wahrscheinlichkeit nach alle Dinitrobenzoësäuren in Nitroamidobenzoësäuren: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}CO.OH\\ NO_2\\ NH_2\end{matrix}\right.$, verwandeln können; auf diesem Wege ist jedoch bisher nur eine, die η-Nitroamidobenzoësäure aus δ-Dinitrobenzoësäure dargestellt worden.

Ein Ueberschuss von Zinnchlorür (resp. Zinn und Salzsäure) führt die α- und die δ-Dinitrobenzoësäure in die entsprechenden Diamidobenzoësäuren: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}CO.OH\\ NH_2\\ NH_2\end{matrix}\right.$, über. Die β- und die γ-Säure, bei denen eine Nitrogruppe zu der Carboxylgruppe in der Orthostellung, zu der andern Nitrogruppe in der Metastellung steht, werden hingegen bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure nicht in die bezüglichen Diamidoverbindungen verwandelt, sondern verlieren Kohlensäure und liefern m-Phenylendiamin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,NH_2\\ [3]\,NH_2\end{matrix}\right.$.

α-Dinitrobenzoësäure, Ortho-meta-dinitrobenzoësäure: $C_7H_4N_2O_6$ 2125. $= C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.OH\\ [2]\,NO_2\\ [5]\,NO_2\end{matrix}\right.$, wurde (1874) von Griess [2]) neben der β- und γ-Modification und Styphninsäure (Trinitroresorcin vergl. §. 1858) bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Ortho-nitrobenzoësäure (§. 2117) dargestellt. Da ihr Barytsalz in Wasser sehr schwer löslich ist, so kann sie leicht von ihren Isomeren getrennt werden.

Die α-Dinitrobenzoësäure ist schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Aus der heissen, gesättigten,

[1]) Tiemann und Judson, Berl. Ber. (1870) 3, 223.
[2]) Berl. Ber. (1874) 7, 1224.

bitter schmeckenden, wässrigen Lösung, aus welcher sie sich beim Erkalten zuerst als Oel abscheidet, krystallisirt sie in nadelförmigen Krystallen, bei langsamem Verdunsten wird sie in gut ausgebildeten, farblosen Prismen, die bei 177° schmelzen, erhalten. Sie schmilzt unter kochendem Wasser. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht sie in α-Diamidobenzoësäure (§. 2146) über.

Das Barytsalz: $[C_6H_3(NO_2)_2CO_2]_2Ba + 4H_2O$, ist fast unlöslich in kaltem, schwer in heissem Wasser löslich und krystallisirt in fast ganz weissen, sechsseitigen, länglichen Blättchen, die ihr Krystallwasser bei 115° verlieren.

2126. β-Dinitrobenzoësäure, Ortho-para-dinitrobenzoësäure: $C_7H_4N_2O_6 = C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [2]\,NO_2\\ [4]\,NO_2\end{cases}$, entsteht neben α- und γ-Dinitrobenzoësäure und Styphninsäure beim Nitriren von Ortho-nitrobenzoësäure mit rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure (Griess [1]). Von Tiemann und Judson [2]) wurde sie durch längeres Erhitzen von Ortho-nitro-para-nitrotoluol: $C_6H_3\begin{cases}[1]\,CH_3\\ [2]\,NO_2\\ [4]\,NO_2\end{cases}$ (Schmp. 70°,5, vergl. §. 1644), mit rauchender Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren auf 160° erzeugt (Wurster [3]). Durch Oxydation von Dinitrotoluol mit andern Oxydationsmitteln: Kaliumpermanganat, Eisessig und Chromsäure, Kaliumdichromat und Schwefelsäure konnte sie nicht erhalten werden (Geitner). Hübner und Stromeyer [4]) stellten sie aus p-Nitrobenzoësäure dar. Sie krystallisirt aus kochendem Wasser, in dem sie vor der Auflösung schmilzt, in langen, weissen, stark glänzenden, spröden Nadeln, oder bei langsamem Krystallisiren in zolllangen, rhombischen Tafeln oder Prismen, welche bei 181° schmelzen. 100 Th. Wasser lösen 1,849 Th. bei 25°. Ihre Lösung schmeckt bitter. Sie liefert mit Zinn und Salzsäure bei der Reduction keine Diamidosäure, sondern unter Kohlensäureabspaltung das bei 63° schmelzende Meta-phenylendiamin: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,NH_2\\ [3]\,NH_2\end{cases}$. Durch Natriumamalgam wird sie in β-Diazoxybenzoësäure (§. 2170) verwandelt.

Das Barytsalz: $[C_6H_3(NO_2)_2CO_2]_2Ba + 3H_2O$, ist ziemlich leicht in Alkohol und schon in kaltem Wasser löslich und krystallisirt in weissen, rhombischen oder sechsseitigen Tafeln, deren Krystallwasser erst bei 180° vollständig ausgetrieben wird. Das 2 Mol. Krystallwasser enthaltende Kalksalz und das Magnesiasalz: $[C_6H_3(NO_2)_2CO_2]_2Mg + 9H_2O$, sind ebenfalls leicht in Wasser löslich.

2127. γ-Dinitrobenzoësäure, Di-ortho-nitrobenzoësäure: $C_7H_4N_2O_6 = C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [2]\,NO_2\\ [6]\,NO_2\end{cases}$, wird neben Styphninsäure und α- und β-Dinitrobenzoësäure

[1]) Berl. Ber. (1874) **7**, 1225.
[2]) Ibid. (1870) **3**, 223.
[3]) Ibid. (1874) **7**, 148; Ann. Ch. (1875) **176**, 162.
[4]) Berl. Ber. (1880) **13**, 461; Claus und Halberstadt, ibid. (1880) **13**, 815.

beim Nitriren von Ortho-nitrobenzoësäure mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugt (Griess [1]). Zum Unterschiede von den isomeren Säuren ist ihr Barytsalz in Wasser überaus leicht löslich, so dass es in den letzten Mutterlaugen bleibt.

Die γ-Dinitrobenzoësäure ist leicht in kochendem Wasser löslich und krystallisirt in feinen, weissen, verfilzten Nadeln, die bei 202° schmelzen. Sie schmilzt nicht unter kochendem Wasser. Ihre Lösung schmeckt bitter. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt geht sie in Meta-dinitrobenzol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,NO_2\\ [3]\,NO_2\end{matrix}\right.$ (§. 1643), und Kohlensäure über. Wie die β-Modification, liefert sie mit Zinn und Salzsäure keine Diamidobenzoësäure, sondern Kohlensäure und Meta-phenylendiamin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,NH_2\\ [3]\,NH_2\end{matrix}\right.$ (§. 1703), vom Schmp. 63°.

Das Barytsalz: $[C_6H_3(NO_2)CO_2]_2Ba + 2H_2O$, bildet meist in Wasser sehr lösliche Krystalle, die beim Erhitzen über 130° (auch schon beim Kochen der wässrigen Lösung) in Kohlensäure und Meta-dinitrobenzol zersetzt werden.

δ-Dinitrobenzoësäure, Di-meta-nitrobenzoësäure [2]): $C_7H_4N_2O_6$ 2128.
$= C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.OH\\ [3]\,NO_2\\ [5]\,NO_2\end{matrix}\right.$, wurde 1848 zuerst von Cahours durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Benzoësäure dargestellt. Sie entsteht auch beim Nitriren von Meta-nitrobenzoësäure. Beilstein und Kurbatow erhielten sie durch Oxydation von α- und β-Dinitronaphtalin mit verdünnter Salpetersäure bei 160°, Staedel aus Dinitrotoluol: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]\,CH_3\\ [3]\,NO_2\\ [4]\,NO_2\end{matrix}\right.$ (Schmp. 91°), mit Chromsäure. Sie ist eine Di-meta-verbindung, weil die aus ihr mit Zinn und Salzsäure erhaltene δ-Diamidobenzoësäure (§. 2149) beim Erhitzen mit Baryt Meta-phenylendiamin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,NH_2\\ [3]\,NH_2\end{matrix}\right.$ (Schmp. 63°), liefert (Wurster), ferner, weil die aus ihr dargestellte, bei 208° schmelzende Nitroamidobenzoësäure einerseits in Meta-nitrobenzoësäure, andererseits in Meta-chlorbenzoësäure übergeführt werden kann (Böcker und Hübner).

Darstellung. Man kocht 100 grm Meta-nitrobenzoësäure mit 300 grm rauchender Salpetersäure und 600 grm Schwefelsäure während 4—5 Stunden, filtrirt nach dem Erkalten durch Asbest von der ausgeschiedenen fast reinen Dinitrobenzoësäure ab und fällt den Rest mit Wasser aus. Um sie von noch vorhandener Mononitrosäure zu trennen, führt man das Rohproduct in die Barytsalze über und

---

[1]) Berl. Ber. (1874) **7**, 1225.

[2]) Cahours, Ann. Ch. (1849) **69**, 241. Voit, ibid. (1856) **99**, 100. Beilstein und Kurbatow, Berl. Ber. (1880) **13**, 355. Wurster, Ann. Ch. (1875) **176**, 168. Böcker und Hübner, Berl. Ber. (1877) **10**, 1702. Muretow, Zeitschr. f. Ch. (1870) N. F. **6**, 641. Michler, Ann. Ch. (1875) **175**, 152. Tiemann und Judson, Berl. Ber. (1870) **3**, 224. Griess, Ann. Ch. (1870) **154**, 325. Staedel, Berl. Ber. (1881) **14**, 902.

entfernt die zuerst auskrystallisirenden Antheile von mononitrobenzoësaurem Baryt (Muretow). Oder man kocht Benzoësäure mit 4 Th. rother, rauchender Salpetersäure und 2 Th. englischer Schwefelsäure (Michler).

Die δ-Dinitrobenzoësäure ist ziemlich leicht (in 53 Th.) in kochendem Wasser, noch leichter in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus Wasser in dünnen, quadratischen Tafeln, aus Alkohol in gut ausgebildeten Prismen. Sie schmilzt bei 204—205° und sublimirt in Nadeln.

Durch Zinn und Salzsäure wird sie in δ-Diamidobenzoësäure (§. 2149) verwandelt. Mit Natriumamalgam entsteht δ-Diazoxybenzoësäure.

Die Salze der δ-Dinitrobenzoësäure verpuffen heftig beim Erhitzen. Das Ammoniaksalz bildet Nadeln. Es ist in Ammoniak schwerer als in Wasser löslich. Alkalien lösen die Säure mit dunkelrother Farbe. Das mit 5 Mol. H_2O krystallisirende Barytsalz bildet Warzen, das Silbersalz Nadeln. Das Bleisalz ist in Wasser wenig löslich.

Der δ-Dinitrobenzoësäure-äthyläther[1]: $C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO.OC_2H_5\\ [3]\,NO_2\\ [5]\,NO_2\end{cases}$, entsteht leicht, wenn man das Silbersalz mit Jodäthyl digerirt, oder eine alkoholische Lösung der Säure mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure erwärmt. Er ist schwer in kaltem (100 Th. 90procentiger Alkohol lösen 0,562 Th. bei 13°), leicht in heissem Alkohol löslich und krystallisirt in langen, seideglänzenden, bei 91° schmelzenden Nadeln (Cahours, Beilstein und Kurbatow, Staedel).

δ-Dinitrobenzamid[2]: $C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO.NH_2\\ [3]\,NO_2\\ [5]\,NO_2\end{cases}$, wird bei mehrtägiger Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf δ-Dinitrobenzoësäure-äthyläther (Voit) oder beim Behandeln des nicht näher untersuchten δ-Dinitrobenzoylchlorids mit Ammoniak (Muretow) erhalten.

Es bildet schwach gelblich gefärbte, fettglänzende Krystalle von bitterm Geschmack, die sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen und bei 183° schmelzen.

Durch Schwefelammonium wird es in δ-Diamidobenzamid (§. 2149) übergeführt.

ε-Dinitrobenzoësäure: $C_7H_4N_2O_6 = C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [3]\,NO_2\\ [4]\,NO_2\end{cases}$. Claus und Halberstadt[3]) erhielten diese Verbindung neben der isomeren β-Säure bei der Einwirkung von Salpetersäure (1 vol.) und Schwefelsäure (2 vol.) auf p-Nitrobenzoësäure. Um diese beiden Isomeren zu trennen, wird das Reactionsproduct zuerst in die Barytsalze verwandelt und diese wiederholt mit Alkohol behandelt. Auf diese Weise wird ein grosser Theil des β-dinitrobenzoësauren Baryts entfernt. Sodann wird der Rückstand mit Salzsäure zersetzt und das

---

[1]) Beilstein und Kurbatow, Berl. Ber. (1880), **13**, 355.

[2]) Voit, Ann. Ch. (1856) **99**, 105.

[3]) Berl. Ber. (1880) **13**, 815.

Gemenge der Säuren durch Krystallisation aus Wasser getrennt. Hierbei krystallisirt zuerst die ε-Säure heraus.

Die Säure schmilzt, bevor sie sich löst, unter heissem Wasser und krystallisirt aus der intensiv bitter schmeckenden Lösung in kleinen, sternförmig gruppirten Krystallaggregaten, die nach dem Reinigen mit Thierkohle fast farblos sind und kein Krystallwasser enthalten. In kaltem Wasser ist sie schwer (100 Th. Wasser lösen 0,673 Th. Säure bei 25°), in heissem leicht löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 161° und lässt sich unzersetzt sublimiren; auf Platinblech erhitzt verpufft sie jedoch heftig.

Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz sind sehr leicht in Wasser löslich, das mit 4 Mol. Wasser krystallisirende Barytsalz bildet weisse, strahlig zusammenhängende Massen. Das Kalksalz krystallisirt aus Wasser mit 3 Mol. Krystallwasser in kleinen, weissen Blättchen.

Trinitrobenzoësäure: $C_7H_3N_3O_8 = C_6H_2(NO_2)_3COOH$.

2129. Bis jetzt ist nur eine Modification der Trinitrobenzoësäure bekannt geworden. Dieselbe entsteht nach Tiemann und Judson[1]) bei mehrwöchentlichem Erhitzen von Trinitrotoluol: $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$ (§. 1644) mit rauchender Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren auf 100°. Da in dem Trinitrotoluol, seiner Entstehung aus Ortho-para-dinitrotoluol wegen, die Stellung zweier Nitrogruppen bekannt ist, so kann diese Trinitrobenzoësäure auch als Nitro-ortho-para-dinitrobenzoësäure (= Nitro-β-Dinitrobenzoësäure): $C_6H_2\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [2,4]\,(NO_2)_2\\ [?]\,NO_2\end{cases}$, bezeichnet werden.

Die Trinitrobenzoësäure krystallisirt aus Wasser in rhombischen, bei 190° schmelzenden Prismen, die höher erhitzt unzersetzt sublimiren.

Sie bildet ein krystallinisches Ammoniaksalz und ein röthliches, in Blättchen anschiessendes Silbersalz, welches in Wasser schwer löslich ist.

Nitrochlorbenzoësäuren.

2130. Der Theorie nach sind 10 Mononitro-monochlorbenzoësäuren: $C_6H_3\begin{cases}CO.OH\\ NO_2\\ Cl\end{cases}$, darstellbar. Hiervon sind 6 Modificationen bisher erhalten worden.

Ausserdem kennt man eine Mononitro-dichlorbenzoësäure und eine Mononitrotrichlorbenzoësäure.

1) α-Nitro-chlorbenzoësäure, Meta-nitro-ortho-chlorbenzoësäure: $C_7H_4ClNO_4 = C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [2]\,Cl\\ [5]\,NO_2\end{cases}$.

Die Nitrogruppe nimmt wahrscheinlich die Stellung 5 (und nicht 3) ein, weil die o-Chlorbenzoësäure sich bei der Behandlung mit Salpetersäure analog der o-Brombenzoësäure (§. 2131) verhalten wird.

---

[1]) Berl. Ber. (1870) 3, 223.

Die Säure entsteht nach Kekulé [1]) beim Eintragen von o-Chlorbenzoësäure (§. 2090) in rauchende Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. Sie ist in Wasser ziemlich löslich und krystallisirt in langen, seideglänzenden, bei 164—165° schmelzenden Nadeln (Hübner [2]) oder grossen, dünnen Platten (Biedermann [3]). Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert sie α-Amidochlorbenzoësäure (§. 2151), aus der mit Natriumamalgam m-Amidobenzoësäure (§. 2135) entsteht.

Nach Hübner und Schütze scheint mit der α-Nitrochlorbenzoësäure diejenige Säure identisch zu sein, welche bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf die bei 228° schmelzende Nitrosalicylsäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [2]\,OH\\ [5]\,NO_2\end{cases}$, gebildet wird. Sollte sich diese Identität bestätigen, so wäre allerdings die oben aufgestellte Constitutionsformel bewiesen.

Das Barytsalz: $[C_6H_3.Cl(NO_2)CO_2]_2Ba + H_2O$, bildet in Wasser ziemlich lösliche Nadeln. Das Kalksalz: $[C_6H_3.Cl(NO_2)CO_2]_2Ca + 2H_2O$, ist in Wasser schwer löslich. Das Magnesiasalz krystallisirt mit 8 Mol. H_2O in leicht löslichen, grossen rhombischen Tafeln.

Der Aethyläther: $C_6H_3.Cl.(NO_2)CO_2.C_2H_5$, schmilzt bei 28—29°.

Das Nitril: $C_6H_3\begin{cases}CN\\ Cl\\ NO_2\end{cases}$, entsteht wahrscheinlich bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf o-Chlorbenzonitril (§. 2090) und bildet kleine, seideglänzende, bei 105—106° schmelzende Nadeln, die wenig in Wasser, leicht in heissem Alkohol löslich sind (Henry).

Mononitro-mono-meta-chlorbenzoësäuren.

Von den Monosubstitutionsproducten der m-Chlorbenzoësäure sind 3 Modificationen dargestellt worden.

Die eine derselben (δ-) entsteht, wenn man in der bei 208° schmelzenden m-Nitro-m-amidobenzoësäure (§. 2161) die Amidogruppe durch Chlor ersetzt. Die beiden andern Isomeren (β- und γ-) werden gleichzeitig bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf m-Chlorbenzoësäure gebildet. In beiden nimmt die Nitrogruppe die Orthostellung (2 oder 6) ein.

o-Nitro-meta-chlorbenzoësäuren [4]).

Die Meta-chlorbenzoësäure liefert, wie die Meta-brombenzoësäure (s. u.), bei der Behandlung mit Salpetersäure oder Salpeter und Schwefelsäure zwei

[1]) Ann. Ch. (1861) **117**, 153.
[2]) Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 614.
[3]) Inaug.-Dissert., Göttingen 1868, 23.
[4]) Limpricht und v. Uslar, Ann. Ch. (1857) **102**, 261; vergl. St. Evre, ibid. (1849) **70**, 261. R. Otto, ibid. (1862) **122**, 146 und 161. Hübner, Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 614. Hübner und Weiss, Berl. Ber. (1873) **6**, 175. Thiel, Inaug.-Dissert., Freiburg 1874, 16. Lotz, Inaug.-Dissert., Freiburg 1874, 27. Bittmann, Inaug.-Dissert., Freiburg 1876, 13.

isomere Nitro-meta-chlorbenzoësäuren. Von diesen ist die eine (β) sicher eine Ortho-nitro-meta-chlorbenzoësäure, in der γ-Säure nimmt aber die Nitrogruppe aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls die Orthostellung in Bezug auf die Carboxylgruppe ein, weil man annehmen kann, dass die Meta-chlorbenzoësäure sich bei der Nitrirung ganz analog der Meta-brombenzoësäure verhält.

Es ist ferner höchst wahrscheinlich, dass die von den beiden Isomeren in Wasser leichter lösliche und niedriger schmelzende β-Nitrochlorbenzoësäure auch in Bezug auf die Stellung der Nitrogruppe zu dem Chloratom eine der leichter löslichen und niedriger schmelzenden β-Nitrobrombenzoësäure analoge Constitution (nämlich 1 . 3 . 6) besitzt, während die γ-Nitrochlorbenzoësäure der γ-Nitrobrombenzoësäure (1 . 3 . 2) entspricht.

Die beiden isomeren o-Nitro-meta-chlorbenzoësäuren sind wegen ihrer ziemlich gleichen Löslichkeit durchaus nicht so leicht, wie die entsprechenden Nitrobrombenzoësäuren aus dem Rohproduct der Einwirkung von Salpetersäure auf Meta-chlorbenzoësäuren zu isoliren. Es gelang daher nicht immer, beide Säuren gleichzeitig zu erhalten.

Limpricht und v. Uslar konnten (1857) nur die leichter lösliche Verbindung und diese, wie es nach der Angabe des Schmelzpunktes (118°) scheint, nicht in reinem Zustande gewinnen. R. Otto hingegen isolirte (1862) einmal nur die schwer lösliche, hoch (nach ihm bei 205°) schmelzende, ein anderes Mal die niedriger schmelzende (Schmp. 128°) Säure. Hübner erhielt (1866) beide Isomeren, bei einer später (1873) in Gemeinschaft mit Weiss ausgeführten Untersuchung aber nur die β-Verbindung. Nach Lotz (1874) entsteht beim Nitriren von m-Chlorbenzoësäure nur eine bei 120° schmelzende Säure. Thiel (1874) zeigte hingegen, dass eine bei 217° und eine bei 135° schmelzende Säure gebildet wird. Bittmann (1876) will die auffallende Thatsache gefunden haben, dass beim Nitriren der aus Benzoësäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erhaltenen Meta-chlorbenzoësäure beide, aus der mit Braunstein und Salzsäure dargestellten nur eine Nitro-m-chlorbenzoësäure, und zwar die leicht lösliche, entsteht.

Bildung und Darstellung.

Meta-chlorbenzoësäure löst sich ziemlich leicht in rauchender Salpetersäure auf; wird diese Lösung nach mehrstündigem Stehen mit Wasser versetzt, so scheidet sich nach einigen Tagen das Gemenge der beiden isomeren Nitro-meta-chlorbenzoësäuren ab, welches durch Behandeln mit Wasser, wobei die γ-Nitrochlorbenzoësäure zurückbleibt, in seine Bestandtheile zerlegt wird. Die leichter lösliche β-Säure ist schwierig in reinem Zustande zu erhalten.

Nach den Untersuchungen von Thiel und Bittmann kann man zum Nitriren der m-Chlorbenzoësäure mit Vortheil ein Gemenge von Salpeter und Schwefelsäure anwenden. Die Trennung der Säuren erfolgt nach Bittmann einfacher mit Hülfe der Barytsalze, von denen das Salz der hoch schmelzenden (γ-) Säure schwerer löslich ist und zuerst auskrystallisirt.

Von der β-Säure werden gegen 82 pct., von der γ-Verbindung gegen 18 pct. gebildet.

β-Nitrochlorbenzoësäure: $C_7H_4ClNO_4 = C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [3]\,Cl\\ [6]\,NO_2\end{cases}$. Die Säure ist ziemlich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung in Prismen, die bei 135° schmelzen. Beim Erhitzen in Wasser schmilzt sie, bevor sie gelöst wird.

Zinn und Salzsäure verwandelt die *β*-Nitrochlorbenzoësäure in *β*-Amidochlorbenzoësäure (Schmp. 148°).

Da letztere mit salpetriger Säure in diejenige bei 172°,5 schmelzende Oxychlorbenzoësäure übergeht, welche bei der Einwirkung von Chlor auf Salicylsäure (Ortho-oxybenzoësäure) entsteht, so ist bewiesen, dass die Nitrogruppe in der β-Nitrochlorbenzoësäure in Beziehung auf die Carboxylgruppe die Orthostellung einnehmen muss. Hieraus folgt, dass die von Wachendorff[1]) durch Oxydation von Chlor-para-nitrotoluol mit Kaliumpermanganat erhaltene, bei 136—137° schmelzende Säure nicht mit der β-Nitrochlorbenzoësäure identisch sein kann, wie man angenommen hat.

Das Barytsalz: $(C_6H_3.Cl.NO_2CO_2)_2\,Ba + 3H_2O$, bildet leicht lösliche feine weisse Nadeln, die bis 110° ihr Krystallwasser verlieren. Das Silbersalz ist in Wasser ziemlich löslich und krystallisirt in kleinen glänzenden Blättchen.

Der Aethyläther: $C_9H_8ClNO_4$, entsteht, wahrscheinlich neben der γ-Verbindung, beim Auflösen von Meta-chlorbenzoësäure-äthyläther in einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure und krystallisirt aus Alkohol in grossen und wasserhellen Krystallen. Cunze und Hübner[2]) erhielten ihn beim Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung von Nitrochlorbenzoësäure, Ausfällen und Waschen mit Wasser als ein langsam krystallisirendes, nach Erdbeeren riechendes Oel. Er siedet unter Zersetzung bei 282°.

γ-Nitrochlorbenzoësäure: $C_7H_4ClNO_4 = C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [3]\,Cl\\ [2]\,NO_2\end{cases}$. Von der isomeren Verbindung, welche mit ihr bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Meta-chlorbenzoësäure entsteht, wird die *γ*-Säure durch wiederholtes Auskochen mit Wasser getrennt.

Sie bildet in reinem Zustande weisse, verfilzte Nadeln, die nach Bittmann bei 204° (nach Thiel bei 217°, nach Hübner bei 225—230°) schmelzen und sich sehr schwer in kaltem, besser in kochendem Wasser — ohne vorher zu schmelzen — lösen.

Ihr Barytsalz: $(C_7H_3ClNO_2)_2\,Ba + 4H_2O$, krystallisirt aus Wasser in ziemlich schwer löslichen, seideglänzenden Nadelbüscheln. Das Kalksalz bildet sternförmig verwachsene Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind und 2 Mol. H_2O enthalten, das Silbersalz kleine, weisse, glatte, lichtbeständige Krystalle, der Aethyläther wohl ausgebildete Nadeln.

---

[1]) Ann. Ch. (1877) **185**, 274.
[2]) Ibid. (1865) **135**, 113.

δ-Nitrochlorbenzoësäure, Meta-nitro-meta-chlorbenzoësäure: $C_7H_4ClNO_4 = C_6H_3 \begin{cases} [1]\ CO.OH \\ [3]\ Cl \\ [5]\ NO_2 \end{cases}$, wird nach Grube[1]) aus der bei 208° schmelzenden m-Nitro-m-amidobenzoësäure: $C_6H_3 \begin{cases} [1]\ CO.OH \\ [3]\ NH_2 \\ [5]\ NO_2 \end{cases}$ (§. 2161), durch Ersatz der Amidogruppe durch Chlor nach der von Griess entdeckten Methode (§. 1748) gebildet. Sie ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in kleinen, bei 147° schmelzenden Nadeln. Durch Reductionsmittel wird sie in die bei 215—216° schmelzende δ-Chloramidobenzoësäure (§. 2151) verwandelt.

ε-Nitrochlorbenzoësäure, Meta-nitro-para-chlorbenzoësäure: $C_7H_4ClNO_4 = C_6H_3 \begin{cases} [1]\ CO.OH \\ [4]\ Cl \\ [3]\ NO_2 \end{cases}$, wurde von Hübner und Schütze[2]) durch Nitriren von p-Chlorbenzoësäure (§. 2092) und durch Oxydation von Nitro-p-chlortoluol gewonnen. Die Säure ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt in kleinen, bei 181° schmelzenden Nadeln. Mit Zinn und Salzsäure geht sie in ε-Amidochlorbenzoësäure (§. 2151) über, aus der mit Natriumamalgam m-Amidobenzoësäure erhalten werden kann.

Das Barytsalz: $(C_6H_3.Cl.NO_2.CO_2)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind. Das Magnesiasalz: $(C_6H_3.Cl.NO_2.CO_2)_2Mg + 5H_2O$, und das Silbersalz: $C_6H_3.Cl.NO_2.CO_2Ag$, bilden ebenfalls in Wasser schwer lösliche Nadeln.

ε-Nitrochlorbenzoësäure-äthyläther krystallisirt in Nadeln, die bei 59° schmelzen.

ζ-Nitrochlorbenzoësäure, Chlor-p-nitrobenzoësäure: $C_7H_4ClNO_4 = C_6H_3 \begin{cases} [1]\ CO.OH \\ [4]\ NO_2 \\ [?]\ Cl \end{cases}$, wurde von Wachendorff[3]) bei der Oxydation eines bei 64—65° schmelzenden Chlornitrotoluols erhalten, welches bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Para-nitrotoluol: $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ CH_3 \\ [4]\ NO_2 \end{cases}$, entsteht. Die Säure ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 136—137° (vergl. über die Constitution oben bei der β-Säure).

Eine nicht näher untersuchte Nitro-α-dichlorbenzoësäure entsteht nach R. Otto[4]) beim Auflösen von α-Dichlorbenzoësäure (§. 2093) in rauchender Salpetersäure. Weder längeres Stehen noch Wasserzusatz bewirkt jedoch eine Abscheidung der Nitroverbindung; neutralisirt man aber annähernd mit Kalihydrat, so fällt sie in Form eines gelblichen, auch bei längerem Stehen nicht erstarrenden Oels aus.

---

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1703.
[2]) Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 615.
[3]) Ann. Ch. (1877) **185**, 245.
[4]) Ibid. (1862) **122**, 149.

Nitro-α-trichlorbenzoësäure: $C_6H \begin{cases} [1]\ CO.OH \\ [2]\ Cl \\ [4]\ Cl \\ [?]\ Cl \\ [?]\ NO_2 \end{cases}$, wurde von Beilstein und Kuhlberg [1]) durch Erwärmen von α-Trichlorbenzoësäure (§. 2096) mit Salpeter-Schwefelsäure gewonnen.

Zur Reinigung wird die mit Wasser ausgefällte Säure in das Barytsalz übergeführt, letzteres umkrystallisirt und schliesslich mit Salzsäure zerlegt.

Die Nitrotrichlorbenzoësäure ist wenig in Wasser, besser in Alkohol löslich und krystallisirt in Nadeln, die bei 220° schmelzen.

Das Barytsalz: $(C_6HCl_3.NO_2.CO_2)_2Ba + 2H_2O$, ist ein schweres, krystallinisches, feines Pulver, das schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich ist. Das in kochendem Wasser ziemlich schwer lösliche Kalksalz: $(C_6HCl_3.NO_2.CO_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in kurzen, weissen Nadeln.

Nitrobrombenzoësäuren.

2131. Man kennt 4 verschiedene isomere Mononitro-monobrombenzoësäuren: $C_6H_3 \begin{cases} CO.OH \\ Br \\ NO_2 \end{cases}$.

α-Nitrobrombenzoësäure, Meta-nitro-ortho-brombenzoësäure: $C_7H_4BrNO_4 = C_6H_3 \begin{cases} [1]\ CO.OH \\ [2]\ Br \\ [5]\ NO_2 \end{cases}$. Diese Säure entsteht beim Nitriren von Ortho-brombenzoësäure (§. 2099) in der Kälte; sie ist wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt aus Wasser in langen, bei 179—180° schmelzenden Nadeln, die höher erhitzt unzersetzt sublimiren (Burghard [2]), Rhalis [3]).

Bei der Reduction mit Zinn und Eisessig geht sie in die bei 175—177° schmelzende Meta-amido-ortho-brombenzoësäure über (§. 2142), aus welcher die bei 153° schmelzende δ-Dibrombenzoësäure (1.2.5 = 1.3.6) darstellbar ist. Wird die Säure mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, so entsteht theils CO_2 und Para-nitranilin: $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ NH_2 \\ [4]\ NO_2 \end{cases}$ (Schmp. 147°), theils (ε-) Amidonitrobenzoësäure: $C_6H_3 \begin{cases} [1]\ CO.OH \\ [2]\ NH_2 \\ [5]\ NO_2 \end{cases}$ (§. 2159).

Das Barytsalz: $[C_6H_3(NO_2).Br.CO_2]_2Ba + 5\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in schwach gelblichen, concentrisch gruppirten Nadeln. Das Silbersalz ist ein weisser, sehr lichtempfindlicher Niederschlag.

---

[1]) Ann. Ch. (1869) **152**, 239.
[2]) Berl. Ber. (1875) 8, 560.
[3]) Ann. Ch. (1879) **198**, 109.

Der Aethyläther bildet bei 65—66° schmelzende Nadeln, welche schon durch Wasser verseift werden.

Ortho-nitro-meta-brombenzoësäuren [1]).

Beim Auflösen von trockener Meta-brombenzoësäure in starker Salpetersäure bei gelinder Wärme entstehen 2 Nitro-meta-brombenzoësäuren (β- und γ-Nitrobrombenzoësäure; die letztere scheint in grösserer Menge gebildet zu werden, wenn man beim Nitriren starke Erwärmung vermeidet). Man kann dieselben leicht in der Art trennen, dass man das mit Wasser ausgefällte Rohproduct in eine siedende Lösung von kohlensaurem Natron einträgt. Beim Erkalten krystallisirt das Natronsalz der bei 140—141° schmelzenden β-Nitrobrombenzoësäure in grossen, sehr gut ausgebildeten, vierseitigen Tafeln; aus sehr gesättigten Lösungen wird es jedoch in Nadeln ausgeschieden. Wird die von den Krystallen abfiltrirte Mutterlauge nun mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich die in Wasser sehr schwer lösliche, bei 250° schmelzende γ-Nitrobrombenzoësäure (α-Nitro-meta-brombenzoësäure) ab und wird durch wiederholtes Auskochen mit kleinen Mengen Wasser gereinigt.

Beide Nitrobrombenzoësäuren liefern nun bei der Reduction Anthranilsäure = Ortho-amidobenzoësäure (§. 2134) und enthalten daher das Bromatom in der Metastellung (1.3) und die Nitrogruppe in der Orthostellung (1.2 oder 1.6). Da nun die β-Nitrobrombenzoësäure durch Reduction in eine Amidobrombenzoësäure und aus dieser in die bei 153° schmelzende δ-Dibrombenzoësäure (1.3.6) verwandelt werden kann, so muss ihr die Formel: $C_6H_3\left\{\begin{array}{ll}[1] & CO.OH\\ [3] & Br\\ [6] & NO_2\end{array}\right.$, und daher der γ-Nitrobrombenzoësäure die Formel: $C_6H_3\left\{\begin{array}{ll}[1] & CO.OH\\ [3] & Br\\ [2] & NO_2\end{array}\right.$, zukommen.

Die von Hübner und seinen Schülern gemachte Beobachtung, dass die bei 155° schmelzende sog. Meta-brombenzoësäure zwei verschiedene Nitrobrombenzoësäuren liefert, welche in dieselbe Anthranilsäure übergeführt werden können, hat, worauf Ladenburg [2]) zuerst (1869) aufmerksam machte, für die allgemeine Theorie der aromatischen Substanzen eine grosse Wichtigkeit erlangt.

Zunächst nämlich ergiebt sich, dass die Nitrogruppen zwar verschiedene aber gleichwerthige Wasserstoffatome des Benzolkerns ersetzen müssen, oder mit andern Worten, dass in der Brombenzoësäure zwei Wasserstoffatome existiren, welche gegen die Carboxylgruppe (resp. ein Wasserstoffatom des Benzolrestes) symmetrisch liegen. Aus diesem Beweise im Verein mit andern von Ladenburg [3]) und Wroblewsky [4]) geführten folgt dann, dass alle sechs Wasserstoffatome des Benzols gleichwerthig sind.

---

[1]) Hübner, Ohly und Philipp, Ann. Ch. (1867) **143**, 233. Hübner und Mecker, Zeitschr. f. Ch. (1867) N. F. **3**, 565. Hübner und Petermann, Ann. Ch. (1869) **149**, 132.

[2]) Berl. Ber. (1869) **2**, 141.

[3]) Ibid. (1874) **7**, 1684, 1133.

[4]) Ibid. (1875) **8**, 573.

Aus der Bildung von zwei Nitrobrombenzoësäuren folgt ferner, dass das Bromatom der m-Brombenzoësäure nicht die 1.4-Stellung einnehmen kann. Diese Stellung kann aber auch nicht der aus Anthranilsäure darstellbaren o-Brombenzoësäure zukommen, sondern bleibt nur für die sog. Para-brombenzoësäure und die mit ihr in genetischem Zusammenhang stehenden Körper übrig.

Auf verschiedenen Wegen sind dann Baeyer [1]), Graebe [2]), Körner [3]), Griess [4]) zu dem Resultate gelangt, dass die Körper der Orthoreihe die Stellung 1.2 (= 1.6), die der Metareihe die Stellung 1.3 (= 1.5) besitzen.

β-Nitrobrombenzoësäure (nach Hübner β-Ortho-nitro-meta-brombenzoësäure): $C_7H_4BrNO_4 = C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]\ CO.OH \\ [3]\ Br \\ [6]\ NO_2 \end{array} \right.$, entsteht bei der Nitrirung der m-Brombenzoësäure als Hauptproduct.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in glänzenden monoklinen Säulen, die bei 140—141° schmelzen.

Schwefelammonium führt sie in o-Amido-m-thihydrobenzoësäure: $C_6H_3.NH_2.SH.COOH$ über, Zink und Schwefelsäure erzeugen eine Dibromazobenzoësäure (§. 2174) und β-Amidobrombenzoësäure (§. 2152); letztere Verbindung entsteht allein, wenn Zinn und Salzsäure als Reductionsmittel gewählt wird.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in Blättchen, das in heissem Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Kalisalz: $C_6H_3.Br.NO_2.CO_2K + 2H_2O$, in durchsichtigen glänzenden Nadeln. Das Natronsalz: $C_6H_3.Br.NO_2.CO_2Na + 2^1/_2H_2O$, wird aus Wasser in gelben Säulen erhalten, die sich nach und nach in Tafeln verwandeln. Das Barytsalz ist wasserfrei, das Kalksalz krystallisirt entweder wasserfrei oder mit 2 Mol. H_2O, das Magnesiasalz mit 4 Mol. Krystallwasser in anscheinend rhombischen Tafeln. Das Silbersalz bildet seideglänzende Nadeln, das Kupfersalz und das Bleisalz krystallisiren wasserfrei.

Der Aethyläther krystallisirt aus Alkohol in glänzenden monoklinen Säulen, die bei 55° schmelzen.

Das Chlorid ist eine nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit, aus der mit starkem Ammoniak das in Nadeln krystallisirende, in Alkohol und Aether lösliche Amid entsteht.

γ-Nitrobrombenzoësäure (nach Hübner α-Ortho-nitro-meta-brombenzoësäure): $C_7H_4BrNO_4 = C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]\ CO.OH \\ [3]\ Br \\ [6]\ NO_2 \end{array} \right.$, wird bei der Behandlung der m-Brombenzoësäure mit rauchender Salpetersäure in kleiner Menge neben der β-Verbindung erhalten.

Um eine reichlichere Ausbeute von dieser Säure zu gewinnen, ist es nach Mecker [5]) erforderlich, eine vollständig getrocknete und fein zerriebene m-Brom-

[1]) Ann. Ch. (1866) **140**, 306.
[2]) Ibid. (1869) **149**, 22.
[3]) Gazz. chim. it. (1874) **4**, 305.
[4]) Berl. Ber. (1872) **5**, 192; (1874) **7**, 1223. (§. 2145.)
[5]) Inaug.-Dissert., Göttingen 1867, 11.

benzoësäure anzuwenden. Ausserdem empfiehlt es sich, nur in kleinen Portionen mit einer sehr starken Salpetersäure und unter starker Abkühlung zu arbeiten. Unter diesen Vorsichtsmassregeln konnte Mecker 11 pct. γ-Nitrobrombenzoësäure von der angewandten m-Brombenzoësäure erhalten, während nach Philipp [1]) unter gewöhnlichen Umständen nur 3½ pct. entstehen.

Die Säure ist sehr schwer in Wasser, leichter in Aether löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in glänzenden grossen monoklinen Krystallen [2]), die bei 250° schmelzen. Reductionsmittel führen sie in γ-Amidobrombenzoësäure (§. 2152) über.

Die γ-Säure ist sehr viel schwerer löslich als die β-Verbindung. Die Salze der Säuren verhalten sich jedoch gerade umgekehrt betreffs ihrer Löslichkeit in Wasser.

Das in kleinen Warzen oder rhombischen Tafeln krystallisirende Natronsalz ist in Wasser sehr leicht löslich. Das Kalksalz und das Barytsalz: $(C_6H_3.Br.NO_2.CO_2)_2Ba + 4H_2O$, bilden weisse, glänzende, leicht lösliche Blättchen, das Bleisalz und das Silbersalz Nadeln. Das selbst in kaltem Wasser leicht lösliche Magnesiasalz: $(C_6H_3.Br.NO_2.CO_2)_2Mg + 6H_2O$, krystallisirt in langen, glänzenden Nadeln, die mit der Längsfläche aneinander gewachsen sind.

Der Aethyläther: $C_6H_3Br(NO_2)CO_2.C_2H_5$, entsteht, wenn eine mit Salzsäuregas gesättigte alkoholische Lösung der Säure mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt wird. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt in langen, farblosen, bei 135° schmelzenden Säulen.

δ-Nitrobrombenzoësäure, Meta-nitro-para-brombenzoësäure:

$$C_7H_4BrNO_4 = C_6H_3 \begin{cases} [1]\,CO.OH \\ [4]\,Br \\ [3]\,NO_2 \end{cases}$$

, wurde von Hübner, Ohly und Philipp [3]) beim Behandeln von trockner p-Brombenzoësäure (§. 2101) mit rauchender Salpetersäure zuerst dargestellt. Bei Zusatz von Wasser zu der Lösung fällt sie als weisses, körniges Pulver nieder.

Dieselbe Säure entsteht auch durch Oxydation des bei 34° schmelzenden und gegen 265° siedenden m-Nitro-p-bromtoluols: $C_6H_3 \begin{cases} [1]\,CH_3 \\ [4]\,Br \\ [3]\,NO_2 \end{cases}$, mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (Hübner, Ohly und Philipp). Bedson [4]) erhielt sie auch durch Oxydation der bei 112—115° schmelzenden Bromnitrophenylessigsäure: $C_6H_3 \begin{cases} [1]\,CH_2.CO.OH \\ [4]\,Br \\ [3]\,NO_2 \end{cases}$.

Sie ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich und sublimirt in feinen Nadeln, die bei 199° schmelzen. Bei der

[1]) Ann. Ch. (1867) **143**, 239.
[2]) Ibid. (1867) **143**, 253.
[3]) Ibid. (1867) **143**, 247.
[4]) Berl. Ber. (1877) **10**, 531.

Reduction mit Zinn und Salzsäure wird sie in δ-Amidobrombenzoësäure verwandelt, aus welcher mit Natriumamalgam m-Amidobenzoësäure[1]) erhalten werden kann.

Das in Wasser schwer lösliche Barytsalz und das sehr leicht lösliche Magnesiazalz krystallisiren in Nadeln, das erste mit 4, das andere mit 6 Mol. Krystallwasser. Das Silbersalz ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser und in Alkohol löslich.

Der Aethyläther bildet monokline, bei 74° schmelzende Säulen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind.

Das Anilid[2]): $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]\ CO.NH.C_6H_5\\ [4]\ Br\\ [3]\ NO_2\end{array}\right.$, entsteht aus p-Brom-m-nitrobenzoësäure und Anilin beim Erhitzen, ist leicht in Eisessig, schwerer in Alkohol löslich und krystallisirt aus letzterem in rothgefärbten, damastglänzenden Nadeln, die bei 260° schmelzen. Mit rauchender Salpetersäure geht es in das

Nitroanilid: $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]\ CO.NH.C_6H_4.NO_2\\ [4]\ Br\\ [3]\ NO_2\end{array}\right.$, über, welches schwer in Alkohol, leichter in Eisessig löslich ist und bei 198° schmilzt. Die alkoholische Lösung desselben färbt Seide gelb. In Anilin ist es sehr leicht löslich und scheint damit eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung (Schmp. 125°) zu bilden.

o-Nitro-α-dibrombenzoësäure: $C_7H_3Br_2NO_4 = C_6H_2\left\{\begin{array}{l}[1]\ CO.OH\\ [3]\ Br\\ [4]\ Br\\ [2]\ NO_2\end{array}\right.$

oder $C_6H_2\left\{\begin{array}{l}[1]\ CO.OH\\ [3]\ Br\\ [4]\ Br\\ [6]\ NO_2\end{array}\right.$, entsteht nach Hübner und Angerstein[3]) beim Eintragen von α-Dibrombenzoësäure (§. 2102) in erwärmte Salpetersäure und bildet ziemlich schwer lösliche, weisse, bei 162° schmelzende Nadeln, die nicht unzersetzt sublimiren.

Bei der Reduction geht sie in o-Amido-α-dibrombenzoësäure (Schmp. 225°) über (§. 2152), aus welcher Anthranilsäure (§. 2134) und Dibromsalicylsäure (Schmp. 218°) dargestellt werden kann.

Das Natronsalz: $C_6H_2.Br_2.NO_2.CO_2Na + 3H_2O$, krystallisirt aus concentrirten Lösungen in grossen, glänzenden Blättchen, aus verdünnteren in langen, feinen Nadeln. Es ist ziemlich löslich in Wasser Das Barytsalz: $(C_6H_2.Br_2.NO_2.CO_2)_2Ba + 2H_2O$, bildet schöne seideglänzende Nadeln. In gleicher Form wird das Strontiansalz erhalten. Das Kupfersalz, Silbersalz (mikroskopische Nadeln) und das Bleisalz sind schwer lösliche Niederschläge.

---

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1707.
[2]) E. Hintzmann, Inaug.-Dissert., Hannover 1876, 18.
[3]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 514.

Nitrojodbenzoësäuren[1]).

Cunze und Hübner erhielten 1865 bei der Einwirkung von Salpetersäure auf m-Jodbenzoësäure eine bei 220° schmelzende Nitrojodbenzoësäure, deren Barytsalz mit $2^1/_2H_2O$ krystallisirte. Grothe zeigte 1878, dass hierbei nicht eine Nitrojodbenzoësäure, sondern 3 isomere Verbindungen (α-, β- und γ-) auftreten, von denen die eine (α-) mit der von Cunze und Hübner entdeckten Säure identisch ist. Durch fractionirte Krystallisation der Barytsalze konnte Grothe die 3 isomeren Säuren trennen. Von diesen haben 2 (α- und β-) die Nitrogruppe in der Orthostellung (1.2 und 1.6), da sie bei der Reduction mit Natriumamalgam in Anthranilsäure (o-Amidobenzoësäure) übergehen. Ferner ist es höchst wahrscheinlich, dass die α-Säure in Betreff ihrer Constitution der γ-Nitrobrombenzoësäure und die β-Säure der β-Nitrobrombenzoësäure entspricht. Eine vierte (δ-) Nitrojodbenzoësäure entsteht nach Glassner beim Nitriren von Para-jodbenzoësäure. Sie ist wahrscheinlich Meta-nitro-para-jodbenzoësäure. 2132.

α-Nitrojodbenzoësäure: $C_7H_4JNO_4 = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]CO.OH\\ [3]J\\ [2]NO_2\end{array}\right.$, ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 235°. Sie geht bei der Reduction in die bei 137° schmelzenden Ortho-amido-meta-jodbenzoësäure über.

Das Natron- und Ammoniaksalz bilden schlecht ausgebildete Nadeln. Das Barytsalz: $(C_7H_3JNO_4)_2Ba + 3H_2O$, und das Strontiansalz: $(C_7H_3JNO_4)_2Sr + 4H_2O$, krystallisiren in Nadeln, das Kalksalz: $(C_7H_3JNO_4)_2Ca + 2H_2O$, in Blättern. Die Salze der schweren Metalle sind unlösliche Niederschläge.

Der Aethyläther: $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CO_2.C_2H_5\\ J\\ NO_2\end{array}\right.$, schmilzt bei 84°.

β-Nitrojodbenzoësäure: $C_7H_4JNO_4 = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]CO.OH\\ [3]J\\ [6]NO_2\end{array}\right.$, ist in angesäuertem Wasser leicht löslich und schmilzt bei 179°; auch schmilzt sie schon unter kochendem Wasser; sie wird zu der bei 209° schmelzenden Ortho-amido-meta-jodbenzoësäure reducirt.

Das Ammoniaksalz krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in honiggelben Tafeln, das Kalisalz mit $3H_2O$ in Prismen, das Natronsalz mit $4H_2O$ in monoklinen gelben Tafeln. Das Kalksalz und das Strontiansalz (Nadeln) sind wasserfrei. Das Barytsalz bildet hellgelbe derbe Nadeln, welche 6 Mol. Krystallwasser enthalten, dasselbe aber schon an der Luft verlieren. Die Salze der schweren Metalle sind unlösliche Niederschläge.

Der Aethyläther ist wenig in Alkohol, leichter in Aether löslich und bildet bei 64° schmelzende Tafeln.

---

[1]) Cunze und Hübner, Ann. Ch. (1865) 135, 106. Grothe, J. pr. Ch. (1878) N. F. 18, 324. Berl. Ber. (1879) 12, 130. Glassner, ibid. (1875) 8, 562.

γ-Nitrojodbenzoësäure: $C_7H_4JNO_4 = C_6H_3 \begin{cases} [1]\ CO.OH \\ [3]\ J \\ [5]\ NO_2 \end{cases}$ oder $C_6H_3 \begin{cases} [1]\ CO.OH \\ [3]\ J \\ [4]\ NO_2 \end{cases}$, entsteht bei der Nitrirung der Meta-jodbenzoësäure in geringer Menge. Sie ist leicht in Wasser löslich und schmilzt bei 192°, beim Erhitzen unter Wasser schmilzt sie nicht.

Das Natronsalz ist leicht löslich und krystallisirt mit 1 Mol. H_2O. Das Barytsalz und das Kalksalz bilden gelbe Blättchen, das erstere krystallisirt mit 3, das andere mit $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Die Salze der schweren Metalle sind unlösliche Niederschläge.

δ-Nitrojodbenzoësäure: $C_7H_4JNO_4$ (wohl: $C_6H_3 \begin{cases} [1]\ CO.OH \\ [4]\ J \\ [3]\ NO_2 \end{cases}$), durch Nitriren von Para-jodbenzoësäure erhalten, ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol löslich und schmilzt bei 210°.

Das Kalisalz: $C_6H_3.J.NO_2.COOK + H_2O$, das Natronsalz: $C_6H_3.J.NO_2.CO_2K + H_2O$, und das Kalksalz: $(C_6H_3.J.NO_2.CO_2)_2Ca + 1^1/_2H_2O$, sind in Wasser lösliche gelbe Nadeln.

2133. ## C. Amidoverbindungen.

Meistens sind die Amidobenzoësäuren, sowie auch die Halogen- und Nitrosubstitutionsproducte der Amidobenzoësäuren durch Reduction der betreffenden Nitrobenzoësäuren, Dinitrobenzoësäuren, Nitrochlorbenzoësäuren etc. dargestellt worden.

Für einzelne Amidoverbindungen sind ausserdem noch specielle Bildungsweisen bekannt. So kann z. B. die o-Amidobenzoësäure aus dem Indigblau erhalten werden. Auch durch Erhitzen einiger Halogensubstitutionsproducte mit Ammoniak konnte man Amidosäuren gewinnen; so entsteht die m-Amidobenzoësäure aus m-Jodbenzoësäure:

$$C_6H_4 \begin{cases} CO.OH \\ J \end{cases} + NH_3 = C_6H_4 \begin{cases} CO.OH \\ NH_2.HJ \end{cases}$$

Ferner können die später abzuhandelnden Oxysäuren der Benzoësäurereihe als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Amidobenzoësäuren dienen, wenn man gewisse Aether derselben, bei denen die Methoxyl- oder Aethoxylgruppe mit dem Kern verbunden ist, mit Ammoniak erhitzt. Die einfachen Mono-amidobenzoësäuren freilich konnten so nicht dargestellt werden, wohl aber, wie §. 2154 genauer gezeigt wird, Nitro- und Dinitro-amidobenzoësäuren.

Die Amidobenzoësäuren gehören wegen ihrer mannigfaltigen Zersetzungen zu den interessantesten Substitutionsproducten der Benzoësäure; sie sind zugleich die wichtigsten, weil sie als Ausgangsmaterial für die meisten andern Substitutionsproducte der Benzoësäure, einschliesslich der Oxybenzoësäuren, dienen können. Diese Verhältnisse sind besonders bei der am genausten studirten m-Amidobenzoësäure (§. 2135) besprochen; an dieser Stelle

soll nur auf einige allgemeine Eigenschaften der Amidobenzoësäuren aufmerksam gemacht werden.

Analog wie die Benzoësäure: $C_6H_5.CO_2H$, beim Erhitzen mit Kalk Kohlensäure abspaltet und in Benzol übergeht, liefern die Amidobenzoësäuren Amidoderivate des Benzols.

Hierbei gehen die drei verschiedenen Mono-amidobenzoësäuren in dasselbe Anilin über, die Di-amidobenzoësäuren werden in 3 Phenylendiamine verwandelt, aus der einzigen bekannten Tri-amidobenzoësäure entsteht Triamidobenzol:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\NH_2\end{matrix}\right. + Ca(OH)_2 = C_6H_5.NH_2 + CaCO_3 + H_2O,$$

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CO.OH\\(NH_2)_2\end{matrix}\right. + Ca(OH)_2 = C_6H_4(NH_2)_2 + CaCO_3 + H_2O,$$

$$C_6H_2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\(NH_2)_3\end{matrix}\right. + Ca(OH)_2 = C_6H_3(NH_2)_3 + CaCO_3 + H_2O.$$

Die Amidobenzoësäuren enthalten eine oder mehrere NH_2-Gruppen und die Carboxylgruppe; demgemäss verhalten sie sich einerseits gegen Säuren wie Basen, anderseits gegen Basen wie Säuren.

Was zunächst das letztere Verhalten anbetrifft, so können sie nicht allein Salze, sondern auch Aether liefern, je nachdem das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe durch Metalle oder durch Alkoholradicale ersetzt ist. Sie können ferner durch weitere Umwandlung der Carboxylgruppe amidirte Benzoyl- und Benzenylverbindungen bilden.

Der basische Charakter der Amidobenzoësäuren wächst mit dem Eintritt neuer Amidogruppen, nimmt hingegen ab mit dem Eintritt von Halogenatomen, Nitro- und Sulfogruppen. Selbstverständlich verhalten sich die amidirten Benzoësäureäther, Benzamide etc. nur wie Basen.

In Betreff der Einwirkung des Harnstoffs, der Halogensubstitutionsproducte des Methans und Aethans, der salpetrigen Säure auf Amidobenzoësäuren zeigen letztere ganz das Verhalten und die Reactionsfähigkeit des Anilins und der andern aromatischen Basen, worauf bei der m-Amidobenzoësäure noch besonders hingewiesen werden wird. Auch bei ihnen spielen die von Griess entdeckten Reactionen (§. 1743 u. ff.) eine hervorragende Rolle und sind zur Ueberführung der Amidobenzoësäuren in andere Substitutionsproducte, namentlich für die Beantwortung von Stellungsfragen von grosser Bedeutung geworden.

Mono-amidobenzoësäuren.

o-Amidobenzoësäure, Anthranilsäure: $C_7H_7NO_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\[2]NH_2\end{matrix}\right.$. 2134.

Die Ortho-amidobenzoësäure wurde zuerst 1841 von Fritzsche[1]) bei der Einwirkung von Kalilauge auf Indigblau und beim Kochen der sog. Chrysanilsäure, welche nach Gerhardt[2]) ein Gemenge von Indigweiss und Isatinsäure

[1]) Ann Ch. (1841) 39, 76.

[2]) Lehrbuch (deutsche Ausgabe) (1856) 3, 569.

war, mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Böttinger[1]) gab später an, dass aus Indigblau ausser Anthranilsäure nur Ameisensäure entsteht:

$$C_8H_5NO + 2H_2O + O = C_7H_5(NH_2)O_2 + CH_2O_2.$$

Wegen ihrer Herkunft aus Indigo (Indigofera anil) wurde die Säure anfangs als Anthranilsäure bezeichnet. Hübner und F. Mecker[2]) zeigten 1867, dass die Ortho-amidobenzoësäure auch bei der Reduction der bei 171—172° und der bei 208° schmelzenden Amido-meta-brombenzoësäure (§. 2152) mit Zinn und Salzsäure gebildet wird. Aus diesen beiden Säuren entsteht sie nach Hübner und Petermann[3]) auch mit Natriumamalgam. Hübner und Angerstein[4]) gewannen sie auch durch Reduction der o-Amido-α-dibrombenzoësäure. Aus α- und β-Amido-meta-jodbenzoësäure wurde sie von Grothe[5]) durch Reduction erzeugt. Beilstein und Kuhlberg[6]) erhielten die Ortho-amidobenzoësäure 1872 durch Reduction der Ortho-nitrobenzoësäure. Sie bildet sich nach Hayduck[7]) auch beim Schmelzen von Ortho-toluidin-para-sulfosäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [2]NH_2\\ [4]SO_3H\end{cases}$, mit Aetzkali.

Darstellung. 1) Aus Ortho-nitrobenzoësäure. Da die o-Nitrobenzoësäure leicht aus Benzoësäure oder aus Zimmtsäure in grösserer Menge darstellbar ist, so ist dieselbe auch geeignet, als Ausgangsmaterial für die Ortho-amidobenzoësäure zu dienen. Als Reductionsmittel wendet man Zinn und Salzsäure oder Schwefelammonium an und entfärbt die erhaltenen, stark braun gefärbten Lösungen durch Kochen mit Thierkohle (Widnmann[8]). 2) Aus Indigo. Feingeriebener Indigo wird mit etwa dem zehnfachen Gewichte starker Kalilauge (1,35 spec. Gew.) oder Natronlauge (1,38 spec. Gew.) unter steter Erneuerung des verdampften Wassers und Zusatz fein geriebenen Braunsteins in kleinen Portionen so lange gekocht, bis eine Probe der mit Wasser verdünnten Lösung bei längerem Stehen kein Indigblau mehr absetzt. Ist dieses der Fall, so wird das ganze Reactionsproduct mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert und filtrirt. Das Filtrat wird mit Kali- oder Natronlauge wieder neutralisirt und eingedampft. Durch Auskrystallisiren wird der grösste Theil des Kaliumsulfats, resp. Natriumsulfats, entfernt, und dann die Mutterlauge im Wasserbade zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstande, einem Gemenge von schwefelsaurem und anthranilsaurem Salz, wird das letztere mit Alkohol extrahirt. Nach dem Verdampfen des Alkohols wird der Rückstand in Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt, wobei nach 24 Stunden rohe Anthranilsäure auskrystallisirt, welche durch Ueberführung in das Kalksalz und Abscheidung mit Essigsäure gereinigt wird (Liebig[9]). Oder die concentrirte Lösung des anthranil-

---

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 269.
[2]) Zeitschr. f. Ch. (1867) N. F. **3**, 564.
[3]) Ann. Ch. (1869) **149**, 135.
[4]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 514.
[5]) J. pr. Ch. (1878) N. F. **18**, 324.
[6]) Berl. Ber. (1872) **5**, 330.
[7]) Ann. Ch. (1874) **172**, 204. Berl. Ber. (1874) **7**, 553.
[8]) Ann. Ch. (1878) **193**, 233.
[9]) Ibid. (1841) **39**, 91.

sauren Alkalis wird nach Hübner und Petermann [1]) mit Essigsäure angesäuert und mit Kupferacetat oder Kupfersulfat versetzt. Aus dem hierbei ausgeschiedenen, in Wasser fast unlöslichen Kupfersalz wird durch Schwefelwasserstoff die Anthranilsäure in Freiheit gesetzt. Die Ausbeute beträgt nach Böttinger 28 pct. des in Arbeit genommenen Indigblaus.

Die Ortho-amidobenzoësäure ist schwer in kaltem (in ca. 250 Th.), leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Die Lösungen reagiren sauer und schmecken süss; war die angewendete Säure vollkommen farblos, so schillern die verdünnten Lösungen blau. Sie krystallisirt in dünnen farblosen, durch 2 Flächen zugeschärften Nadeln, die dem rhombischen System angehören, bei 145° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Wird die Anthranilsäure der Destillation unterworfen, für sich (Fritzsche) oder besser mit Glaspulver gemengt (Liebig), so zerfällt sie in Anilin und Kohlensäure:

$$C_6H_4.NH_2.COOH = C_6H_5NH_2 + CO_2.$$

Behandelt man sie hingegen mit Natriumamalgam [2]), so bleibt die Carboxylgruppe mit dem Benzolkern verbunden, und die Amidogruppe wird als Ammoniak entfernt:

$$C_6H_4.NH_2.COOH + H_2 = C_6H_5.COOH + NH_3.$$

Chlor liefert mit Anthranilsäure unter theilweiser Zerstörung der Substanz Trichloranilin (Kubel). Chlorsaures Kalium und Salzsäure verwandelt die Anthranilsäure in Chloranil (Hofmann [3]); salpetrige Säure [4]) führt sie in Salicylsäure (Ortho-oxybenzoësäure) über:

$$C_6H_4.NH_2.COOH + HNO_2 = C_6H_4.OH.COOH + N_2 + H_2O.$$

Wird sie mit Brenztraubensäure: $CH_3.CO.COOH$, zusammengebracht, so entsteht nach Böttinger [5]) ein gelbes Pulver (wahrscheinlich: $C_6H_4<{NH - \atop COO -}>C<{CH_3 \atop COOH}$ oder: $C_6H_4<{N = C<{CH_3 \atop COOH} \atop COOH}$), welches sich am Licht blau färbt und schon bei 135° Kohlensäure verliert. Gewöhnliche Schwefelsäure verkohlt beim Erhitzen die Anthranilsäure, wasserfreie erzeugt Disulfo-anthranilsäure.

Das Verhalten gegen Cyan, Cyanamid und Harnstoff ist unten beschrieben.

Die o-Amidobenzoësäure [6]) verbindet sich wie ihre Isomeren und wie die Di- und Tri-amidobenzoësäuren mit Säuren und mit Basen.

Die Salzsäureverbindung: $C_6H_4.NH_2.CO.OH.HCl$, bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche, bei 191° schmelzende Nadeln; bei

---

[1]) Ann. Ch. (1869) **149**, 142.

[2]) Hübner und Petermann, Ann. Ch. (1869) **149**, 149.

[3]) Ibid. (1844) **52**, 65.

[4]) Gerland, ibid. (1853) **86**, 147.

[5]) Berl. Ber. (1877) **10**, 367.

[6]) Gerland, Ann. Ch. (1853) **86**, 143. Kubel, ibid. (1857) **102**, 236. Hübner und Petermann, ibid. (1869) **149**, 142.

langsamem Verdunsten erhält man sie in grösseren vierseitigen Säulen mit gerade abgestumpften Endflächen. Beim Erhitzen geht sie in salzsaures Anilin und Kohlensäure über. Platinchlorid erzeugt in der Lösung keinen Niederschlag, auch nicht bei Zusatz von Aether. (Unterschied von m-Amidobenzoësäure.) Die Schwefelsäureverbindung: $(C_6H_4.NH_2.CO.OH)_2.H_2SO_4$, krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser in derben, vierseitigen Säulen, die bei 188° schmelzen, oder mit 1 Mol. H_2O aus Alkohol in glänzenden Nadeln. Die Salpetersäureverbindung: $C_6H_4.NH_2.CO_2H.HNO_3$, bildet grosse, prismatische, in Alkohol lösliche Krystalle; sie vereinigt sich mit salpetersaurem Silber zu Doppelverbindungen. Die Oxalsäureverbindung krystallisirt in seideglänzenden Schüppchen.

Die o-Amidobenzoësäure zersetzt die kohlensauren Salze. Die Salze der Alkalien sind in Wasser und auch in Alkohol löslich. Das Kalisalz: $C_6H_4.NH_2.CO_2K + H_2O$, krystallisirt in flachen, glänzenden Tafeln, das Natronsalz wasserfrei. Das in glänzenden Nadeln krystallisirende Barytsalz ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Das Kalksalz und das Bleisalz bilden Nadeln. Das Silbersalz krystallisirt in glänzenden Blättchen (Liebig) oder in feinen Nadeln (Hübner und Petermann), welche nach dem Trocknen wie metallisches Silber aussehen. Das Kupfersalz ist (nach Hübner und Petermann) ein blass grüner, seideglänzender, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Der Methyläther (Blättchen) und der Aethyläther (Nadeln) entstehen beim m Erhitzen von anthranilsaurem Silber mit Jodmethyl, resp. Jodäthyl und bilden sauer reagirende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Verbindungen.

o-Amidobenzonitril: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CN\\ [2]\,NH_2\end{matrix}\right.$, wurde von Baerthlein [1]) bei der Reduction von o-Nitrobenzonitril mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Es bildet gelbliche, bei 103° schmelzende Nadeln, welche mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure sehr leicht lösliche Salze liefern.

Abkömmlinge der Anthranilsäure, die durch Metamorphose der Amidogruppe entstanden sind.

Acetyl-o-amidobenzoësäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.OH\\ [2]\,NH.CO.CH_3\end{matrix}\right.$. Die Acetyl-orthoamidobenzoësäure entsteht nach Bedson und King [2]) bei der Oxydation von Acetortho-toluidin mit Kaliumpermanganat und bildet sich nach O. R. Jackson [3]) auch beim Erhitzen gleicher Molecüle Anthranilsäure und Essigsäureanhydrid. Letzterer konnte sie auch durch Oxydation des Methylketols mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung erhalten:

$$\underset{\text{Methylketol}}{C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CH = C - CH_3\\ \quad\quad\quad / \\ [2]\,NH\end{matrix}\right.} + 3O = \underset{\text{Acetyl-o-amidobenzoësäure.}}{C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.OH\\ [2]\,NH.CO.CH_6\end{matrix}\right.}$$

Die Säure ist wenig in kaltem, ziemlich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig löslich und krystallisirt gewöhnlich in weissen, glänzenden Blättchen, aus Eisessig in prismatischen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 179—180°. Sie besitzt nur schwach basische Eigenschaften und giebt mit Platinchlorid kein Doppelsalz. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird sie

---

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1713.
[2]) Ibid. (1881) **14**, 263.
[3]) Ibid. (1881) **14**, 885.

leicht und glatt in Anthranilsäure und Essigsäure gespalten. Essigsäureanhydrid führt sie in die gut krystallisirende, bei 220° schmelzende Diacetanthranilsäure über. Bromwasser verwandelt die Säure in ein Monobromsubstitutionsproduct: $C_9H_8BrNO_3$, welches aus Alkohol in feinen, bei 214—215° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Fünffachchlorphosphor liefert mit Acetyl-o-amidobenzoësäure die unten beschriebene Dichloracetyl-o-amidobenzoësäure.

Eine neutrale ammoniakalische Lösung der Acetyl-o-amidobenzoësäure giebt mit Chlorbaryum keine Fällung; beim Eindampfen entstehen runde Krystallaggregate. Salpetersaures Silber erzeugt in der Lösung des Ammoniaksalzes einen weissen, krystallinischen Niederschlag, Bleiacetat eine rein weisse, in Wasser etwas lösliche Fällung. Mit Kupferlösung entsteht ein grüner, krystallinischer Niederschlag.

Dichloracetyl-o-amidobenzoësäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.OH\\ [2]\,NH.CO.CHCl_2\end{matrix}\right.$, wird beim Erhitzen von Acetyl-ortho-amidobenzoësäure mit dem dreifachen Gewicht (2 Mol.) Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid, bis die Masse vollkommen flüssig ist, und Umkrystallisiren des mit Wasser zersetzten Reactionsproductes erhalten.

Die Säure ist in Wasser schwerer löslich als die Acetyl-o-amidobenzoësäure und krystallisirt aus Wasser in gelblichen, bei etwa 173° schmelzenden Nadeln. Sie besitzt keine basischen Eigenschaften; durch Salzsäure wird sie leicht gespalten und liefert dabei Anthranilsäure.

Benzoyl-o-amidobenzoësäure[1]: $C_{14}H_{11}NO_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,COOH\\ [2]\,NH.CO.C_6H_5\end{matrix}\right.$, entsteht durch Oxydation von Benzoyl-o-toluidin (Schmp. 142°) mit Kaliumpermanganat und auch durch Behandeln von Anthranilsäure mit Benzoylchlorid.

Das Natronsalz krystallisirt mit 4 Mol. H_2O, das Barytsalz mit 3 Mol. H_2O, das Kalksalz mit 3 Mol. H_2O und das Magnesiasalz mit 4 H_2O.

Verhalten der Anthranilsäure gegen Cyan und Harnstoff.

Mit Cyangas und Harnstoff liefert die o-Amidobenzoësäure einige Substanzen[2]), welche sich von den aus m-Amidobenzoësäure und p-Amidobenzoësäure auf analoge Weise erhaltenen (§. 2141 und §. 2144) dadurch unterscheiden, dass sie ein Mol. Wasser weniger enthalten. Bei dieser Gelegenheit wird darauf aufmerksam gemacht, dass eine derartige Condensation unter Wasserabspaltung vielen Orthoverbindungen eigenthümlich ist.

Lässt man Cyan auf eine wässrige Lösung von o-Amidobenzoësäure einwirken, so entsteht eine von Griess als Dicyan-o-amidobenzoyl bezeichnete Substanz: $C_9H_5N_3O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO-N\\ \qquad\quad \Vert\\ [2]\,NH-C-CN\end{matrix}\right.$. Dieselbe entsteht nach der Gleichung:

$$C_7H_7NO_2 + (CN)_2 = C_9H_5N_3O + H_2O.$$

Aus m-Amidobenzoësäuren werden auf dieselbe Weise gleichzeitig 2 isomere Körper von der Formel: $C_9H_7N_3O_2$, erzeugt, das m-Amidobenzoësäure-percyanid und die Cyancarbimid-m-amidobenzoësäure:

---

[1]) Berl. Ber. (1880) **13**, 2424.

[2]) Griess, Berl. Ber. (1869) **2**, 415; (1878) **11**, 1986, 2180; (1880) **13**, 977. J. pr. Ch. (1872) N. F. **5**, 371, 456.

$$C_7H_7NO_2 + (CN)_2 = C_9H_7N_3O_2,$$

von denen die letztere eine dem Dicyan-o-amidobenzoyl analoge Constitution besitzt.

In alkoholischer Lösung entsteht jedoch aus Anthranilsäure und Cyan der Hauptsache nach ein der später beschriebenen Oxäthylcarbimid-m-amidobenzoësäure analoger Körper: $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO-N \\ [2]NH-C-O.C_2H_5\end{cases}$, welchen Griess Oxäthylcyan-o-amidobenzoyl nennt. Derselbe bildet sich nach folgender Geichung:

$$C_7H_7NO_2 + (CN)_2 + C_2H_5.OH = C_{10}H_{10}N_2O_2 + HCN + H_2O.$$

In entsprechender Weise, wie die Oxäthylcarbimid-m-amidobenzoësäure beim Kochen mit Salzsäure in m-Uramidobenzoësäure übergeht, liefert das Oxäthylcyan-o-amidobenzoyl bei derselben Reaction das der m-Uramidobenzoësäure analog zusammengesetzte o-Uramidobenzoyl: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO-NH \\ [2]NH-CO\end{cases}$.

Letzteres kann nun auch, wieder der m-Uramidobenzoësäure entsprechend, durch Schmelzen von o-Amidobenzoësäure mit Harnstoff dargestellt werden.

$$C_7H_7NO_2 + CON_2H_4 = C_8H_6N_2O_2 + NH_3 + H_2O.$$

Die eigentliche o-Uramidobenzoësäure[1]) und die Aethyl-o-uramidobenzoësäure entstehen nach Griess bei der Einwirkung von cyansaurem Kalium, resp. Cyansäure-äthyläther auf Amidobenzoësäure.

Von der o-Uramidobenzoësäure hat Griess bisher nur angegeben, dass sie in Nadeln krystallisirt und bei der Behandlung mit Salpetersäure in eine Dinitro-o-uramidobenzoësäure übergeht. Letztere wird beim Kochen mit Wasser in s-Nitroamidobenzoësäure verwandelt.

Dicyan-ortho-amidobenzoyl[2]): $C_9H_5N_3O = C_6H_4\begin{cases}[1]CO-N \\ [2]NH-C-CN\end{cases}$, entsteht bei wiederholtem Einleiten von Cyangas in eine kalte, möglichst concentrirte wässrige Lösung von Anthranilsäure und wird durch Umkrystallisiren des nach einiger Zeit sich bildenden Niederschlages aus Alkohol gereinigt. Es krystallisirt in kleinen, etwas gelblich gefärbten Prismen, die ziemlich leicht löslich sind in heissem, schwer dagegen in kaltem Alkohol, Aether und heissem Wasser. Die Verbindung schmilzt in der Hitze unter theilweiser Zersetzung zu einem gelbgrünen Oele, das in der Kälte wieder krystallinisch erstarrt; trotzdem sie keine Carboxylgruppe enthält, zeigt sie den Charakter einer ziemlich starken einbasischen Säure, sie färbt Lackmuspapier roth und giebt mit Basen Salze. Gegen Mineralsäuren ist sie sehr beständig, dagegen wird sie in der Hitze leicht durch Ammoniak und Barytwasser unter Bildung nicht näher beschriebener Producte zersetzt.

Oxäthylcyan-o-amidobenzoyl: $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO-N \\ [2]NH-C-O.C_2H_5\end{cases}$. Eine alkoholische, mit Cyangas gesättigte Lösung von o-Amidobenzoësäure bleibt meistens vollkommen klar, nur selten werden Spuren eines Additionsproductes gebildet. Wird die Lösung dann mehrere Tage sich selbst überlassen, so geht die

[1]) J. pr. Ch. (1872) N. F. **5**, 371, 456; Berl. Ber. (1878) **11**, 1730.

[2]) Griess, Berl. Ber. (1878) **11**, 1986.

o-Amidobenzoësäure zum grössten Theil in Oxäthylcyan-o-amidobenzoyl über, während ausserdem noch sehr kleine Mengen einer Säure und eines indifferenten Körpers (beide nicht untersucht) entstehen.

Zur Reindarstellung wird die Lösung bei gelinder Wärme verdampft, der krystallinische Rückstand öfters mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak ausgewaschen und schliesslich aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Das Oxäthylcyan-o-amidobenzoyl ist wenig in Wasser, leicht in kochendem Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in weissen, bei 173° schmelzenden Nadeln; in kleinen Mengen kann es, ohne Zersetzung zu erleiden, destillirt werden.

Mit Salzsäure gekocht liefert es o-Uramidobenzoyl und Alkohol:

$$C_{10}H_{10}N_2O_2 + H_2O = C_8H_6N_2O_2 + C_2H_6O.$$

Beim Erhitzen mit Ammoniak geht es in das unten beschriebene o-Benzglycocyamidin über:

$$C_{10}H_{10}N_2O_2 + NH_3 = C_8H_7N_3O + C_2H_6O.$$

Methylamin wandelt es in β-Ortho-methyl-benzglycocyamidin um:

$$C_{10}H_{10}N_2O_2 + CH_3.NH_2 = C_9H_9N_3O + H_2O.$$

o-Uramidobenzoyl: $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]\,CO-NH\\ \qquad\quad |\\ [2]\,NH-CO\end{array}\right.$, bildet sich beim Zusammenschmelzen von o-Amidobenzoësäure mit Harnstoff unter Austritt von Ammoniak und Wasser und entsteht auch neben Alkohol beim Kochen von Oxäthylcyan-o-amidobenzoyl mit Salzsäure.

Es ist sehr schwer in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in weissen, schmalen, glänzenden Blättchen, die über 350° schmelzen. Von kaustischen Alkalien wird es gelöst, aber schon durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Versetzt man seine wässrige oder alkoholische Lösung, welche beide keine Reaction auf Pflanzenfarben zeigen, mit Silberlösung, so entsteht ein weisser Niederschlag.

Rauchende Salpetersäure verwandelt es in Mononitro-o-uramidobenzoyl: $C_8H_5(NO_2)N_2O_2$, das in honiggelben Prismen krystallisirt. Hieraus entsteht mit Schwefelammonium oder Zinn und Salzsäure das in schwach gelblichen Nadeln anschiessende Monoamido-o-uramidobenzoyl: $C_8H_5(NH_2)N_2O_2$, das in allen neutralen Lösungsmitteln schwer löslich ist und mit Säuren sehr schwer lösliche, gut krystallisirende Salze liefert.

o-Benzglycocyamidin: $C_8H_7N_3O = C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]\,CO-NH\\ \qquad\quad |\\ [2]\,NH-C=NH\end{array}\right.$, aus Oxäthylcyan-o-amidobenzoyl und alkoholischem Ammoniak beim Erhitzen im Wasserbade gebildet, ist eine einsäurige, in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliche, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Base. Sie entsteht auch, wenn Anthranilsäure und Cyanamid längere Zeit in wässriger Lösung in Berührung gelassen werden.

Das Nitrat: $C_8H_7N_3O.HNO_3$, ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich und krystallisirt in weissen schmalen Blättchen. Das Platindoppelsalz: $(C_8H_7N_3O.HCl)_2.PtCl_4$, bildet dicke gelbe Nadeln.

Ortho-methylbenzglycocyamidin[1]).

α-Ortho-methylbenzglycocyamidin, α-Ortho-benzkreatinin:

[1]) Griess, Berl. Ber. (1880) 13, 977.

$C_9H_9N_3O = C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO \text{———} NH \\ \quad\quad | \\ [2]\,N(CH_3) - C = NH\end{cases}$, entsteht, wenn eine stark alkalische Lösung von o-Benzglycocyamidin in Methylalkohol mit der berechneten Menge Jodmethyl versetzt und einige Tage in der Kälte sich selbst überlassen wird. Hierbei scheidet sich die Base krystallinisch aus und wird durch Waschen mit verdünnter Kalilauge, dann durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt. Sie bildet weisse, glänzende Nadeln, die schwer in kochendem Wasser und Aether, leicht in heissem Alkohol löslich sind. Ihre Lösungen besitzen einen schwach bittern Geschmack und zeigen keine Reaction auf Pflanzenfarben. In höherer Temperatur schmilzt die Base zu einem farblosen Oel, das bei vorsichtiger Destillation kleiner Mengen unzersetzt flüchtig ist. Von Ammoniak, Kalilauge und Barytwasser wird sie nicht verändert, mit Säuren verbindet sie sich zu gut krystallisirbaren Salzen.

Das salzsaure Salz: $C_9H_9N_3O.HCl + H_2O$, krystallisirt in schmalen, schon in kaltem Wasser leicht löslichen Blättchen. Mit Platinchlorid geht es in ein Platindoppelsalz: $(C_9H_9N_3O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$, über, welches schwer in kochendem Wasser löslich ist und in hellgelben Nadeln oder kleinen rhombischen und sechsseitigen Prismen krystallisirt.

Das isomere β-Ortho-methylbenzglycocyamidin, β-Ortho-benzkreatinin: $C_9H_9N_3O = C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO - NH \\ \quad\quad | \\ [2]\,NH - C = N.CH_3\end{cases}$, wird gebildet, wenn man das Oxäthylcyan-o-amidobenzoyl: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO - N \\ \quad\quad \| \\ [2]\,NH - C - OC_2H_5\end{cases}$, mehrere Stunden mit einem Ueberschuss einer etwa 33 procentigen wässrigen Lösung von Methylamin in einer geschlossenen Röhre im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird das auskrystallisirte β-Benzkreatinin von der methylaminhaltigen Mutterlauge getrennt, darauf in Salzsäure gelöst, durch Ammoniak wieder gefällt und dann aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wodurch man es sofort vollständig rein erhält. Es gleicht sehr der isomeren α-Verbindung und krystallisirt wie diese in weissen, neutral reagirenden und sehr schwach bitter schmeckenden Nadeln; zum Unterschiede dient, dass es in kalter Kalilauge und in Barytwasser leicht löslich ist und aus diesen Lösungen durch Essigsäure wieder ausgeschieden werden kann.

Das salzsaure Salz: $C_9H_9N_3O.HCl$, ist in verdünnter Salzsäure leicht löslich und krystallisirt in kleinen glasglänzenden Tafeln oder Prismen. Von Wasser wird es leicht in Salzsäure und die freie Base zerlegt und unterscheidet sich so von der beständigen α-Verbindung. Das Platindoppelsalz: $(C_9H_9N_3O.HCl)_2.PtCl_4$, ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich und bildet hellgelbe, schmale, bündel- oder sternförmig vereinigte Blättchen.

2135. m-Amidobenzoësäure[1]): $C_7H_7NO_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO.OH \\ [3]\,NH_2\end{cases}$.

Die Metamidobenzoësäure wurde 1845 zuerst von Zinin beim Behandeln von Meta-nitrobenzoësäure mit Schwefelammonium erhalten und

[1]) Zinin, J. pr. Ch. (1845) **36**, 103. Chancel, Jahresb. 1849, 359. Gerland, Ann. Ch. (1853) **86**, 143; (1854) **91**, 185. Voit, ibid. (1856) **99**, 102. Beilstein und Kuhlberg, Zeitschr. f. Ch. (1867) N. F. **3**, 514. Beilstein und Reichenbach, Ann. Ch. (1864) **132**, 137. H. Schiff, J. pr. Ch. (1857) **70**, 282. Vergl.

Benzaminsäure genannt. Chancel erhielt sie 1849 durch Kochen von Amidobenzamid mit Kalilauge und bezeichnete sie als Carbanilsäure. Die Identität der Benzaminsäure mit der Carbanilsäure wurde 1853 von Gerland nachgewiesen.

Die Metamidobenzoësäure kann zunächst durch Reduction von Metanitrobenzoësäure (§. 2118) erhalten werden. Als Reductionsmittel kann hierzu Schwefelammonium (Zinin, Gerland, Voit, Beilstein und Kuhlberg), Zinn und Salzsäure (Beilstein und Reichenbach, Beilstein und Kuhlberg) oder Eisenfeile und Essigsäure (Boullet, H. Schiff) dienen. Sie entsteht ferner durch Kochen von Metamidobenzamid mit Kalilauge (Chancel), durch Behandeln von Meta-jod- oder von Meta-brombenzoësäure mit Ammoniak (Alexejeff). Durch Wasserstoff im status nascendi wurde sie von Hübner und Biedermann aus α- und ε-Nitrochlorbenzoësäure resp. den bezüglichen Amidochlorbenzoësäuren erzeugt.

Faust erhielt die Metamidobenzoësäure durch Reduction der später beschriebenen, bei 212° schmelzenden Nitrophtalsäure[1]) mit Zinn und Salzsäure, Beilstein und Kurbatoff stellten sie aus derselben Säure mit Jodwasserstoffsäure dar.

Darstellung. 1) Man sättigt in der Kälte eine stark ammoniakalische Lösung von Meta-nitrobenzoësäure mit Schwefelwasserstoff (Griess) möglichst unter Luftabschluss, dekantirt vom Schwefel ab und versetzt die nöthigenfalls rasch durch Abdampfen concentrirte Lösung mit Essigsäure. Die beim Auskrystallisiren erhaltene Säure wird durch Umkrystallisiren gereinigt. 2) Oder man stellt durch Reduction von Meta-nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure zuerst das Zinndoppelsalz der Amidobenzoësäure dar, löst letzteres sodann in Wasser auf, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus und versetzt das Filtrat mit Ammoniak und Essigsäure.

Eigenschaften. Die Metamidobenzoësäure ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in kleinen, zu Warzen gruppirten Nadeln, die bei 173—174° schmelzen. Ihre Lösungen besitzen einen säuerlichsüssen Geschmack. Die Reaction derselben ist sauer.

Mit Säuren verbindet sich die Metamidobenzoësäure zu salzartigen Verbindungen, welche dem Salmiak, Anilinchlorhydrat und im engeren Sinne den Salzen analog sind, welche aus Glycocoll (Amidoessigsäure) und andern Amidosäuren mit Säuren entstehen:

$NH_3.HCl$	$C_6H_5NH_2.HCl$	$CH_2.NH_2.HCl$ / CO_2H	$C_6H_4NH_2.HCl$ / CO_2H
Salmiak,	salzs. Anilin,	salzs. Glycocoll,	salzs. Metamidobenzoësäure.

Harbordt, Ann. Ch. (1862) **123**, 287. Alexejeff, Zeitschr. f. Ch. (1861) **4**, 586. Hübner und Biedermann, ibid. (1868) N. F. **4**, 408. Faust, Ann. Ch. (1871) **160**, 61. Beilstein und Kurbatow, Berl. Ber. (1879) **12**, 688. Griess, Ann. Ch. (1861) **117**, 2. Ernst, Zeitschr. f. Ch. (1860) **3**, 477. Boullet, Thèse de chimie, Colmar 1857.

[1]) Reverdin und Nölting, Berl. Ber. (1880) **13**, 37.

Salzsaure m-Amidobenzoësäure: $C_7H_8NO_2Cl$, ist leicht in Wasser und Alkohol, schwer in verdünnter Salzsäure löslich und krystallisirt in feinen weissen Nadeln. Beim Versetzen mit Platinchlorid liefert sie ein in gelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz: $(C_7H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (Cahours[1]). Mit Zinnchlorür bildet sie ebenfalls ein Doppelsalz. Die Bromwasserstoffverbindung gleicht der vorigen. Die phosphorsaure m-Amidobenzoësäure: $(C_7H_7NO_2)_3.H_3PO_4$, krystallisirt nach Harbordt[2]) in Nadeln, die in heissem Wasser löslich sind. Gerland[3]) erhielt die Salpetersäureverbindung: $(C_7H_7NO_2).HNO_3$, als glänzende, leicht in Alkohol und Wasser lösliche Blättchen. Die schwefelsaure m-Amidobenzoësäure krystallisirt nach Gerland mit 3, nach Hübner und Biedermann mit 1 Mol. Krystallwasser in Nadeln. In wasserfreiem Zustande schmilzt sie bei 230°, in wasserhaltigem bei 225°.

Zersetzungen. Die wässrige Lösung der Metamidobenzoësäure wird allmählich an der Luft unter Abscheidung eines braunen Pulvers zersetzt. Ebenso verhält sich die alkalische Lösung der Säure, so dass es nicht empfehlenswerth ist, bei der Darstellung der Metamidobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure das erhaltene Zinndoppelsalz mit Soda zu zersetzen (Widnmann[4]). Schmelzendes Aetzkali liefert nach Barth[5]) etwas Oxybenzoësäure. Wird die Metamidobenzoësäure destillirt, so geht sie zum Theil unzersetzt über, mit Platinschwamm oder mit Kali oder Baryt destillirt, zerfällt sie jedoch vollkommen in Anilin (§. 1658) und Kohlensäure:

$$C_6H_4.NH_2.COOH = C_6H_5.NH_2 + CO_2.$$

In analoger Weise verhält sie sich zu gewöhnlicher conc. Schwefelsäure, indem sie mit derselben zuerst schwefelsaure Metamidobenzoësäure und dann unter Abspaltung von Kohlensäure Amidobenzolsulfosäure (§. 1918) bildet (Gerland, Chancel). Rauchende Schwefelsäure hingegen führt die m-Amidobenzoësäure in ein Gemenge von zwei isomeren (α- und ε-) Amidosulfobenzoësäuren (§. 2197) über (Griess). Salpetrige Säure erzeugt aus Metamidobenzoësäure in alkoholischer Lösung zunächst Diazo-metamidobenzoësäure (§. 2180), bei längerer Einwirkung Benzoësäure (Griess[6]). In wässriger Lösung entsteht jedoch Meta-oxybenzoësäure (Gerland), welche bisweilen theilweise in Nitro-m-oxybenzoësäure verwandelt wird (Ernst[7]). Die Bildung von Trinitro-oxybenzoësäure (Beilstein und Geitner[8]) aus Metamidobenzoësäure und rauchender Salpetersäure ist ebenfalls auf die vorangegangene Bildung von m-Oxybenzoësäure zurückzuführen.

Durch trockene Salzsäure entsteht bei 200° salzsaure Metamidobenzoësäure und ein sich gegen Kalilauge, concentrirte Salzsäure, Salpetersäure und

---

1) Ann. Ch. (1857) **103**, 87, (1859) **109**, 10.
2) Ibid. (1862) **123**, 290.
3) Ibid. (1853) **86**, 143; (1854) **91**, 185.
4) Ibid. (1878) **193**, 230.
5) Ibid. (1868) **148**, 32.
6) Ibid. (1861) **117**, 1, 66.
7) Zeitschr. f. Ch. (1860) **3**, 477.
8) Ann. Ch. (1866) **139**, 1.

Schwefelsäure indifferent verhaltender Körper: $C_{14}H_{12}N_2O_3$, der vielleicht das Anhydrid der m-Amidobenzoësäure: $\begin{matrix} C_6H_4\{^{NH_2}_{CO} \\ C_6H_4\{^{CO}_{NH_2} \end{matrix} > O$, ist.

Phosphorchlorid erzeugt Salzsäure und phosphorsaure Metamidobenzoësäure, sowie andere, nicht näher untersuchte Substanzen (darunter einen Körper von der Zusammensetzung: $C_6H_7NO_2$ (Harbordt[1]). Von Jodwasserstoff wird die Metamidobenzoësäure nach Rosenstiehl[2]) in Toluidin (Meta-toluidin) verwandelt. Natriumamalgam spaltet Ammoniak ab und giebt Benzoësäure (Hübner und Petermann[3]). Benzoësäure entsteht auch neben Kohlensäure und Stickstoff bei der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel, z. B. Braunstein, mangansaurem Kali, Chlor, Kaliumdichromat und Schwefelsäure auf Metamidobenzoësäure (Gerland). Mit übermangansaurem Kali erhielt Neubauer[4]) Azobenzoësäure (§. 2172), Kohlensäure, Ammoniak und Oxalsäure. Chlorsaures Kali und Salzsäure erzeugt nach Erlenmeyer[5]) Chloranil (§. 1852). Jod und Quecksilber liefert nach Weselsky[6]) eigenthümliche blaue und violette Verbindungen, Chlorjod in salzsaurer Lösung eine Gemenge von Di- und Trijod-m-amidobenzoësäure (Michael und Norton[7]). Mit Bromwasser entsteht nach Beilstein und Geitner Tribrom-m-amidobenzoësäure (§. 2152). Bei der Einwirkung von Jodäthyl und Jodallyl auf Metamidobenzoësäure werden Aethyl- und Allyl-m-amidobenzoësäuren erzeugt (Griess[8]). Chloracetyl liefert Acetylmetamidobenzoësäure (Foster[9]). Wird die Metamidobenzoësäure mit Harnstoff geschmolzen oder in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumcyanat versetzt, so entsteht m-Uramidobenzoësäure (Griess[10]), Menschutkin[11]), (vergl. §. 2140). Cyan erzeugt in einer alkoholischen Lösung von Metamidobenzoësäure: m-Amidobenzoësäure-percyanid: $C_9H_7N_3O_2$, m-Carbimid-amidobenzoësäure: $C_{15}H_{13}N_3O_4$, und Oxäthylcarbimido-m-amidobenzoësäure: $C_{10}H_{12}N_2O_3$ (Griess, §. 2141), in wässriger Lösung m-Amidobenzoësäure-percyanid und die isomere Cyancarbimido-m-amidobenzoësäure. Chlorkohlensäureäther bildet Oxäthylcarbox-amidobenzoësäure (Griess, vergl. §. 2140), Cyanamid: Benzglycocyamin (§. 2141). Beim Erhitzen von Metamidobenzoësäure mit Schwefelkohlenstoff wird Schwefelharnstoff-benzoësäure gebildet (Merz und Weith[12]). Letztere Ver-

---

[1]) Ann. Ch. (1862) **123**, 290.
[2]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 471.
[3]) Ibid. (1868) N. F. **4**, 548.
[4]) Ann. Ch. (1858) **106**, 70.
[5]) Jahresb. 1861, 404.
[6]) Ann. Ch. (1874) **174**, 99.
[7]) Amer. Ch. J. (1879) **1**, 265.
[8]) Berl. Ber. (1872) **5**, 1038.
[9]) Ann. Ch. (1861) **117**, 163.
[10]) Berl. Ber. (1869) **2**, 47.
[11]) Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 275.
[12]) Berl. Ber. (1870) **3**. 812.

bindung entsteht nach Rathke und Schäfer [1]) auch beim Erwärmen von Metaamidobenzoësäure mit Schwefelharnstoff auf 130° oder mit Sulfocarbonylchlorid: $CSCl_2$, neben Salzsäure, Kohlenoxysulfid und etwas Senföl-benzoësäure. Die Phenylsulf-uramidobenzoësäure wird nach Merz und Weith [2]) beim Erhitzen von Metamidobenzoësäure mit Phenylsenföl erzeugt. Beim Behandeln von schwefelsaurer Metamidobenzoësäure mit Sulfocyankalium erhielt Arzruni [3]) Oxybenzoyl-sulfoharnstoff (Sulfur-amidobenzoësäure). Muretow [4]) gewann beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Metamidobenzoësäure Succinyl-benzaminsäure und Succinyl-dibenzaminsäure (§. 2139).

m-Amidobenzoësäure vereinigt sich nach H. Schiff [5]) mit Aldehyden. Mit Furfurol, dem Aldehyd der Brenzschleimsäure (§. 1516), liefert sie direct oder in wässriger Lösung eine Verbindung: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH_2.C_5H_4O_2\end{cases}$, welche kleine rothgrüne metallglänzende Nadeln bildet, die in Masse blauschwarz aussehen und sich in Weingeist mit prachtvoll rother Farbe lösen. Dieser Körper hat weder saure noch basische Eigenschaften. Bei der Destillation von m-amidobenzoësaurem Kalk, gemengt mit ameisensaurem Kalk, konnte Rummel [6]) keinen m-Amidobenzaldehyd erhalten. Der Hauptmasse nach entstand Ammoniak, kohlensaures Ammoniak und Anilin, in kleiner Menge entstand eine dickflüssige, in verdünnter Essigsäure wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz, welche die Zusammensetzung: $C_{14}H_{12}N_2O$, besitzt. Dieselbe verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien und entsteht, wie es scheint, aus 2 Mol. Amidobenzaldehyd durch Austritt von 1 Mol. Wasser.

2136. Abkömmlinge der Metamidobenzoësäure.

Von der Metamidobenzoësäure leiten sich einmal Verbindungen her, welche durch Metamorphosen der Carboxylgruppe entstanden sind. Ist in letzterer das Wasserstoffatom, die Hydroxylgruppe oder die Hydroxylgruppe und das allein mit Kohlenstoff vereinigte Sauerstoffatom vertreten, so werden Salze und Aether der Metamidobenzoësäure, Metamidobenzoyl- und Metamidobenzenylverbindungen erhalten, die den Salzen und Aethern der Benzoësäure, den Benzoylverbindungen und Benzenylderivaten vollständig analog sind:

$C_6H_5.CO.OH$	$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH_2\end{cases}$
Benzoësäure	Metamidobenzoësäure,
$C_6H_5.CO.OK$	$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OK\\ [3]NH_2\end{cases}$
benzoësaures Kalium	metamidobenzoësaures Kalium,
$C_6H_5.CO.OCH_3$	$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OCH_3\\ [3]NH_2\end{cases}$
Benzoësäure-methyläther	Metamidobenzoësäure-methyläther,

[1]) Ann. Ch. (1873) **169**, 101.
[2]) Berl. Ber. (1870) **3**, 244.
[3]) Ibid. (1871) **4**, 406.
[4]) Ibid. (1872) **5**, 330.
[5]) Ibid. (1878) **11**, 1694. Ann. Ch. (1880) **201**, 364.
[6]) Inaug.-Dissertation, Halle 1873.

$C_6H_5.CO.NH_2$	$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.NH_2\\ [3]NH_2\end{cases}$
Benzamid	Metamidobenzamid,
$C_6H_5.CN$	$C_6H_4\begin{cases}[1]CN\\ [3]NH_2\end{cases}$
Benzonitril	Metamidobenzonitril.

Eine zweite Klasse von Abkömmlingen der Metamidobenzoësäure entsteht durch Ersatz eines oder beider Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Radicale von Alkoholen, Säuren oder sonstigen ein- oder zweiwerthigen Gruppen. Diese Substanzen sind in ihren Bildungsweisen, ihrer Constitution und theilweise auch in ihrem Verhalten denjenigen Köpern analog, welche sich von dem Anilin: $C_6H_5.NH_2$, durch Vertretung der Wasserstoffatome im Ammoniakrest durch dieselben Gruppen ableiten. Indem daher im Uebrigen auf das schon früher Gesagte (vergl. besonders §§. 1663—1687) verwiesen wird, soll hier die bestehende Analogie nur durch einige Formeln hervorgehoben werden:

$C_6H_5.NH_2$	$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH_2\end{cases}$
Anilin	Metamidobenzoësäure,
$C_6H_5.NH.CH_3$	$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH.CH_3\end{cases}$
Methylanilin	Methyl-m-amidobenzoësäure,
$C_6H_5.N(CH_3)_2$	$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]N(CH_3)_2\end{cases}$
Dimethylanilin	Dimethyl-m-amidobenzoësäure,
$C_6H_5.NH.CO.CH_3$	$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH.CO.CH_3\end{cases}$
Acetanilin	Acet-m-amidobenzoësäure,
$C_6H_5.NH.CO.NH_2$	$C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\ NH.CO.NH_2\end{cases}$
Phenylharnstoff	Uramidobenzoësäure,
$\left.\begin{matrix}C_6H_5.NH\\ C_6H_5.NH\end{matrix}\right\}CO$	$\left.\begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH\end{cases}\\ C_6H_4\begin{cases}[3]NH\\ [1]CO.OH\end{cases}\end{matrix}\right\}CO$
Diphenylharnstoff	Harnstoffbenzoësäure,
$C_6H_5.NH.CO.OC_2H_5$	$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH.CO.OC_2H_5\end{cases}$
Phenylcarbaminsäureäther	Urethanbenzoësäure,
$C_6H_5.N = CS$	$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]N = CS\end{cases}$
Phenylsenföl	Senfölbenzoësäure.

In andern Verbindungen dieser Art ist die Metamidobenzoësäure vollständig der Amidoessigsäure (Glycocoll) vergleichbar (vergl. auch §. 2135).

$CH_2\begin{cases}CO.OH\\ NH_2\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH_2\end{cases}$
Amidoessigsäure	Metamidobenzoësäure,

$CH_2\left\{\begin{matrix}CO.OH \\ N\langle \begin{matrix}CH_3 \\ C\left\{\begin{matrix}NH \\ NH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\end{matrix}\right.$ Kreatin

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH \\ [3]N\langle \begin{matrix}CH_3 \\ C\left\{\begin{matrix}NH \\ NH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\end{matrix}\right.$ α-Benzkreatin.

Da alle Substanzen dieser Art die Carboxylgruppe enthalten, so zeigen sie den Charakter einer organischen Säure und können durch Veränderung dieser Gruppe Salze, Aether, ferner substituirte Benzoyl- und Benzenylverbindungen bilden.

2137. **Abkömmlinge der Metamidobenzoësäure, die durch Metamorphose der Carboxylgruppe entstanden sind.**

Salze und Aether[1]). Das Natronsalz ist in Wasser sehr löslich und wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in Nadeln gefällt. Das Kalksalz: $(C_7H_6NO_2)_2Ca + 3H_2O$, ist in Wasser und Alkohol löslich und bildet weisse, an der Luft roth werdende Tafeln oder Nadeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. Das Barytsalz: $(C_7H_6NO_2)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, das Magnesiasalz: $(C_7H_6NO_2)_2Mg + 7H_2O$, in durchsichtigen Säulen. Das lebhaft grüne Kupfersalz und das Silbersalz sind in kaltem Wasser schwer löslich. Das Zinksalz und das Bleisalz sind in Wasser fast unlösliche körnige Niederschläge.

Der Methyläther: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO_2.CH_3 \\ [3]\,NH_2\end{matrix}\right.$, entsteht bei der Reduction von m-Nitrobenzoësäure-methyläther und bildet eine Flüssigkeit, die mit Säuren Salze liefert.

Der Aethyläther: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.OC_2H_5 \\ [3]\,NH_2\end{matrix}\right.$, wird durch Reduction von m-Nitrobenzoësäure-äthyläther erhalten und ist ein schweres, fast farbloses Oel, welches von Wasser nicht gelöst wird. Mit Kali geht er beim Erhitzen in metamidobenzoësaures Kali, mit Ammoniak in m-Amidobenzamid über. Der Aether verbindet sich wie die Säure selbst mit Säuren zu salzartigen Substanzen. Der salzsaure Aether krystallisirt in Prismen und liefert mit Platinchlorid ein orangegelbes Platindoppelsalz. Cyansaures Kali führt ihn in m-Uramidobenzoësäureäther über. Die Salpetersäure-Verbindung krystallisirt aus Alkohol in Prismen.

Metamidobenzoylverbindungen.

m-Amidobenzamid[2]): $C_7H_8N_2O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.NH_2 \\ [3]NH_2\end{matrix}\right.$, wurde 1849 von Chancel aus Meta-nitrobenzamid und Schwefelwasserstoff dargestellt und als Carbanilamid bezeichnet. Aus ihm erhielt Chancel beim Kochen mit Kali die von ihm als Carbanilsäure bezeichnete Verbindung, von der Gerland nachwies, dass sie mit Metamidobenzoësäure identisch ist.

---

[1]) Chancel, Jahresb. 1849, 328. Cahours, Ann. Ch. (1859) **104**, 14. H. Schiff, ibid. (1856) **99**, 118. Voit, ibid. (1856) **99**, 102. Hübner und Biedermann, ibid. (1868) **147**, 268. Zeitschr. f. Ch. (1868), N. F. **4**, 408. Foster, Ann. Ch. (1861) **117**, 166. Anm. Griess, J. pr. Ch. (1872) N. F. **5**, 453.

[2]) Chancel, Jahresb. 1849, 357. Gerland, ibid. 1853, 456. Ann. Ch. (1853) **86**, 143. Reichenbach und Beilstein, Ann. Ch. (1864) **132**, 140.

Das Metamidobenzamid ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich und bildet geruchlose, etwas gelblich gefärbte Krystalle. Es enthält gewöhnlich 1 Mol. Krystallwasser und schmilzt dann bei 75°. Wird es bei 100° getrocknet, so entweicht das Krystallwasser, und der Schmelzpunkt des Metamidobenzamids liegt dann über 100°. Bei höherer Temperatur erleidet es Zersetzung. Beim Kochen mit Kalilauge geht es, wie oben angegeben, in das Kalisalz der m-Amidobenzoësäure über.

Das Metamidobenzamid ist eine Base und verbindet sich mit Säuren zu Salzen. Das salzsaure Salz bildet Nadeln; mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid vereinigt es sich zu Doppelsalzen. Ausserdem sind noch das undeutlich krystallisirende Oxalat, das in Wasser schwer lösliche Nitrat und eine Doppelverbindung von Metamidobenzamid und Silbernitrat: $C_7H_8N_2O + AgNO_3$, bekannt.

m-Amidobenzanilid: $C_{13}H_{12}N_2O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.NH.C_6H_5\\ [3]\,NH_2\end{matrix}\right.$ (isomer mit Benzoyldiamidobenzol), entsteht nach Engler und Volkhausen [1]) durch Behandeln von m-Nitrobenzanilid (§. 2120) mit Zinn und Salzsäure in weingeistiger, auf dem Wasserbade erwärmter Lösung. Das hierbei sich abscheidende salzsaure Salz des Metamidobenzanilids wird durch Behandeln mit kohlensaurem Natron zersetzt, die Base mit Aether extrahirt und durch Verdunsten des Aethers gewonnen.

Das Metamidobenzanilid löst sich schwer in kaltem, ziemlich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt in weissen, bei 114° schmelzenden Nadeln.

Es ist eine Base und bildet mit Säuren Salze. Das Sulfat: $(C_{13}H_{12}N_2O)_2.H_2SO_4$, krystallisirt in farblosen Blättchen, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Das salzsaure Salz: $C_{13}H_{12}N_2O.HCl$, bildet weisse Nadeln, das Platindoppelsalz ist ein gelber Niederschlag.

m-Amidobenzoyl-m-diamidobenzol: $C_{13}H_{13}N_3O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.NH\,\left.\begin{matrix}NH_2[3]\\ [1]\end{matrix}\right\}C_6H_4\\ [3]\,NH_2\end{matrix}\right.$, wird bei der Reduction von Meta-nitrobenzoyl-meta-nitranilin (§. 2120) mit Schwefelammonium erhalten und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 129° schmelzen. In Salzsäure ist es löslich und liefert auch ein gut krystallisirendes Platindoppelsalz, das aber beim Erwärmen zersetzt wird (Hugh) [2]).

m-Amidobenzoylglycocoll, Metamidohippursäure [3]): $C_9H_{10}N_2O_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.NH.CH_2.CO.OH\\ [3]\,NH_2\end{matrix}\right.$. Diese Säure wird leicht durch Reduction der Meta-nitrohippursäure mittelst Schwefelammonium erhalten und bildet weisse, bei 150° sich zersetzende Blättchen, die unlöslich in Aether, wenig in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, leicht in den beiden heissen Lösungsmitteln löslich sind. Von Säuren wird die Metamidohippursäure leicht aufgenommen; ihre Salzsäureverbindung: $C_9H_8NO_3(NH_2)HCl$, ist kry-

[1]) Berl. Ber. (1875) 8, 35.
[2]) Ibid. (1874) 7, 1268.
[3]) Bertagnini, Ann. Ch. (1851) 78, 100. Schwanert, ibid. (1859) 112, 69. Griess, Berl. Ber. (1869) 2, 47.

stallisirbar, verliert aber fortwährend Salzsäure. Die Lösungen der Säure in wässrigen Alkalien färben sich bald braun. Beim Schmelzen mit Harnstoff geht die Metamidohippursäure in die entsprechende Uramidohippursäure über (Griess, vergl. §. 2140). Salpetrige Säure verwandelt sie in die entsprechende Diazohippursäure (§. 2180).

m-Amidobenzoyl-harnstoff[1]: $C_8H_9N_3O_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.NH.CO.NH_2\\ [3]NH_2\end{cases}$ (isomer mit Benzglycocyamin), wurde von Griess durch Reduction von Meta-nitrobenzoylharnstoff in heisser wässriger Lösung mit Schwefelammonium dargestellt. Er ist leicht in heissem Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich und bildet feine weisse glänzende, schwach bitter schmeckende Nadeln. Er ist in Kalilauge löslich und liefert dann mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag. Mit Salzsäure liefert er ein in Nadeln krystallisirendes Salz, das Platindoppelsalz bildet gelbe Nadeln oder Blättchen, die ebenso wie das Chlorhydrat 1 Mol. H_2O enthalten. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure geht der Metamidobenzoyl-harnstoff in Metamidobenzoësäure und Harnstoff über, mit Barytwasser entsteht zunächst Uramidobenzoësäure, dann Metamidobenzoësäure.

Metamidobenzenylverbindungen.

m-Amido-thiobenzamid: $C_7H_8N_2S = C_6H_4\begin{cases}[1]CS.NH_2\\ [3]NH_2\end{cases}$, wird bei längerem Digeriren von Metamidobenzonitril (vergl. unten) mit Schwefelammonium erhalten.

Es ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in weissen Nadeln. Das Metamido-thiobenzamid ist eine Base, die mit Salzsäure ein krystallisirbares Salz und mit Salzsäure und Platinchlorid eine gelbe krystallinische Doppelverbindung liefert. Wird das Metamido-thiobenzamid etwas über 100° erhitzt, so zerfällt es in Schwefelwasserstoff und Metamidobenzonitril (A. W. Hofmann[2]). In Alkohol liefert es mit Jod unter Schwefelabscheidung neben harzigen Producten eine bei 128—129° schmelzende Base von der Zusammensetzung: $C_{14}H_{12}N_4S$, vielleicht:

$$\begin{matrix} C_6H_4\begin{cases}[3]NH_2\\ [1]C{=}N\end{cases} \\ \quad\quad >S\,| \\ C_6H_4\begin{cases}[1]C{=}N\\ [3]NH_2\end{cases}\end{matrix}$$

, welche in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol löslich ist (Wanstrat[3]).

m-Amidobenzenyl-toluylen-amimid[4]): $C_{14}H_{13}N_3 = C_6H_4\begin{cases}[1]C\begin{matrix}\diagup N \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C_6H_3.CH_3\\ [3]NH_2\end{cases}$ aus Meta-nitrobenzoyl-meta-nitro-para-toluidin (Schmp. 188°,5) mit Zinn und Salzsäure, bildet bei 228° schmelzende Blätter, welche noch 1 Mol. H_2O enthalten. (Wahrscheinlich besitzt die Verbindung daher die Constitution: $C_6H_4\begin{cases}[1]C\begin{cases}OH\\ NH\ [3]\\ NH\ [4]\end{cases}C_6H_3)\\ [3]NH_2\ CH_3[1]\end{cases}$

[1]) Griess, Berl. Ber. (1875) 8, 221.
[2]) Berl. Ber. (1868) 1, 194.
[3]) Ibid. (1873) 6, 332.
[4]) v. Schack, ibid. (1877) 10, 1712.

m-Amidobenzonitril[1]): $C_7H_6N_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CN\\ [3]NH_2\end{cases}$. Das Metamidobenzonitril wurde von A. W. Hofmann bei der Reduction von Meta-nitrobenzonitril mit verschiedenen Reductionsmitteln (Schwefelammonium, Eisen und Essigsäure, Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung; nach Fricke auch mit Zinn und Eisessig) erhalten. Nach Griess entsteht es auch bei der Destillation von m-Amidobenzoësäure-percyanid. Es bildet lange weisse, bei 53° schmelzende Nadeln, welche ziemlich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind und bei 288—290° unzersetzt destilliren.

Wasserstoff im status nascendi führt das Metamidobenzonitril in Ammoniak und Benzonitril über. Wird es mit Säuren oder Alkalien gekocht, so entsteht Ammoniak und Metamidobenzoësäure. Schwefelammonium erzeugt Metamido-thiobenzamid, Chloroform und Alkali das furchtbar riechende Isonitril: $C_6H_4\begin{cases}[1]CN\\ [3]NC\end{cases}$, welches mit Dicyanbenzol: $C_6H_4\begin{cases}[1]CN\\ [3]CN\end{cases}$, isomer ist. Bromwasser liefert mit Metamidobenzonitril ein in weissen Nadeln krystallisirendes Substitutionsproduct. Salpetrige Säure bildet in salpetersaurer Lösung ein in explosiven Nadeln krystallisirendes Diazoderivat: $C_6H_4<^{N_2.NO_3}_{CN}$.

Das Metamidobenzonitril liefert mit Säuren Salze. Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr löslich und bildet rhombische Tafeln. Mit Platinchlorid versetzt geht es in ein Doppelsalz: $(C_7H_6N_2.HCl)_2PtCl_4$, über, welches in gelben Tafeln erhalten wird. Das Nitrat und Sulfat krystallisiren ebenfalls, das Pikrat ist ein gelber, schwer löslicher Niederschlag. Die wässrige Lösung der Base liefert mit Silbernitrat eine weisse, in Blättchen krystallisirende Silbernitratverbindung: $C_7H_6N_2.AgNO_3$.

Abkömmlinge der Metamidobenzoësäure durch Metamorphose der Amidogruppe. 2138.

Ersatz der Wasserstoffatome des Amoniakrestes durch Alkoholradicale. Die Metamidobenzoësäure verhält sich gegen Jodäthyl wie das Anilin und liefert beim Erhitzen mit demselben eine Mono- und eine Diäthylverbindung. Mit Jodallyl ist bis jetzt nur eine Diallyl-metamidobenzoësäure erhalten worden. Aus Metamidobenzoësäure und 3 Mol. Jodmethyl entsteht das drei Methylgruppen enthaltende Meta-benzbetaïn, dessen Bildung analog der des Betaïns aus Amidoessigsäure und Jodmethyl erfolgt. Mit Annahme von dreiwerthigem Stickstoff kann man das Betaïn und das Metabenzbetaïn als Analoga des Salmiaks: $NH_3.HCl$, auffassen; die Addition des sauren Bestandtheils an das substituirte Ammoniak hat intramolecular stattgefunden, welcher Gedanke in den Formeln I durch den Punkt vor der Methylgruppe und den verbindenden Strich rechts angedeutet wird. Nimmt man den Stickstoff fünfwerthig an, so kommt man für Betaïn und Metabenzbetaïn zu den Formeln II.

---

[1]) A. W. Hofmann, Jahresb. 1860, 352. Berl. Ber. (1868) 1, 194. Griess, ibid. (1868) 1, 191; (1869) 2, 369. Fricke, ibid. (1874) 7, 1321.. Engler, Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. 4, 613.

I $CH_2\begin{cases}CO.O\\N(CH_3)_2.CH_3\end{cases}$ Betaïn

II $CH_2\begin{cases}COO\\N(CH_3)_3\end{cases}$ Betaïn

$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.O\\[3]N(CH_3)_2.CH_3\end{cases}$ Meta-benzbetaïn

$C_6H_4\begin{cases}[1]COO\\[3]N(CH_3)_3\end{cases}$ Meta-benzbetain.

Dieses Meta-benzbetaïn kann nun durch geeignete Mittel in Dimethylmetamidobenzoësäure verwandelt werden. Eine Monomethylverbindung der Metamidobenzoësäure entsteht aus dem weiter unten beschriebenen *α*-Benzkreatin in derselben Weise, wie das Methylglycocoll (Sarkosin) aus Kreatin:

$CH_2\begin{cases}CO.OH\\N<^{CH_3}_{H}\end{cases}$ (Sarkosin)

$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\[3]N<^{CH_3}_{H}\end{cases}$ (Benzsarkosin),

$CH_2\begin{cases}CO.OH\\N<^{CH_3}_{C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}}\end{cases}$ (Kreatin).

$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\[3]N<^{CH_3}_{C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}}\end{cases}$ (α-Benzkreatin).

Methyl-m-amidobenzoësäure, m-Benzsarkosin: $C_8H_9NO_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\[3]NH.CH_3\end{cases}$, entsteht nach Griess[1]) beim Kochen von *α*-Benzkreatin mit Barytwasser und bildet geschmacklose, röthlich weisse Blättchen, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Die Säure verbindet sich mit Salzsäure zu einem Chlorhydrat: $C_8H_9NO_2.HCl$, das in silberglänzenden sechsseitigen Blättchen krystallisirt. Dieses geht mit salpetrigsaurem Kalium in Nitroso-methyl-m-amidobenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\[3]N<^{CH_3}_{NO}\end{cases}$, über, die sich in weissen Nadeln abscheidet.

Dimethyl-m-amidobenzoësäure: $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\[3]N<^{CH_3}_{CH_3}\end{cases}$, entsteht aus ihrem Methyläther durch Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure und krystallisirt in weissen, bei 151° schmelzenden Nadeln, die in Wasser nur wenig löslich sind.

Der Methyläther: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OCH_3\\[3]N<^{CH_3}_{CH_3}\end{cases}$, wird durch Schmelzen des isomeren Meta-benzbetaïns dargestellt; er ist eine etwas gelblich gefärbte, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt und darin unlöslich ist. Der Aether siedet bei 270° und liefert mit Säuren Salze. Die Schwefelsäureverbindung: $C_{10}H_{13}NO_2.H_2SO_4$, krystallisirt in kleinen Prismen, die leicht in Wasser, schwer

[1]) Berl. Ber. (1875) 8, 326.

in verdünnter Schwefelsäure löslich sind. Das Platindoppelsalz: $(C_{10}H_{13}NO_2HCl)_2PtCl_4$, bildet spindelförmige Blättchen, die von Wasser wenig gelöst werden (Griess [1]).

Trimethyl-m-amidobenzoësäure, Meta-benzbetaïn: $C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.O \\ [3]N(CH_3)_2.CH_3\end{cases}$, entsteht aus Metamidobenzoësäure und der berechneten Menge Jodmethyl in Gegenwart von Kalihydrat. Man lässt Metamidobenzoësäure in einer Lösung von Methylalkohol mit einem Ueberschuss von starker Kalilauge (etwa dem Dreifachen der zur Neutralisation erforderlichen Menge) und 3 Mol. Jodmethyl einige Tage stehen und destillirt dann den Methylalkohol ab. Hierauf wird der Rückstand mit Jodwasserstoffsäure behandelt und das gebildete jodwasserstoffsaure Salz durch Bleioxydhydrat zersetzt.

Das so erhaltene Meta-benzbetaïn ist unlöslich in Aether, leicht löslich in kaltem Alkohol. Es krystallisirt noch mit 1 Mol. Krystallwasser (besitzt in diesem Zustande vielleicht die Constitution: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH \\ [3]N(CH_3)_2.CH_3.OH\end{cases}$), welches jedoch beim Erhitzen auf 105° verloren geht. An der Luft ist es zerfliesslich. Seine Lösungen schmecken intensiv bitter, zeigen mit Pflanzenfarben jedoch keine Reaction. Beim Schmelzen geht das m-Benzbetaïn in den isomeren Dimethyl-m-amidobenzoësäure-methyläther über. Mit Säuren vereinigt es sich zu Salzen.

Das jodwasserstoffsaure Salz: $C_{10}H_{13}NO_2.JH + H_2O$, ist schwer in kaltem Wasser und kaltem Alkohol löslich, in der Hitze wird es von diesen beiden Lösungsmitteln leicht aufgenommen und krystallisirt in kleinen kurzen Prismen. Von Aether wird es nicht gelöst. Das Platindoppelsalz: $(C_{10}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$, ist schwer in Wasser löslich und krystallisirt daraus in grossen gelben Prismen (Griess [2]).

Aethyl-m-amidobenzoësäure [3]): $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH \\ [3]NH.C_2H_5\end{cases}$ (isomer mit Metamidobenzoësäure-äthyläther und Dimethyl-m-amidobenzoësäure). Die Aethyl-metamidobenzoësäure entsteht neben der Diäthylverbindung bei mehrstündigem Kochen von metamidobenzoësaurem Kalium mit Jodäthyl am Rückflusskühler. Um die beiden Verbindungen von einander zu trennen, werden die salzsauren Salze derselben aus verdünnter Salzsäure krystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich die salzsaure Monoäthyl-metamidobenzoësäure beinahe vollständig ab, während das andere Chlorhydrat in Lösung bleibt. Die freien Säuren werden auf Zusatz von Essigsäure zu den Alkalisalzen erhalten. Die Aethyl-metamidobenzoësäure ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in kleinen, etwas grau gefärbten Säulen oder Prismen, die bei 112° schmelzen und bei

[1]) Berl. Ber. (1873) 6, 585.
[2]) Ibid. (1873) 6, 585.
[3]) Griess, ibid. (1872) 5, 1038.

höherer Temperatur unzersetzt flüchtig sind. Ihre Lösungen reagiren sauer. Durch salpetrige Säure wird sie in Nitrosoäthyl-metamidobenzoësäure (s. u.) verwandelt.

Die Aethyl-metamidobenzoësäure vereinigt sich, wie die Metamidobenzoësäure selbst, und die weiter unten beschriebene Diäthyl-metamidobenzoësäure mit Säuren und mit Basen zu salzartigen Verbindungen. Mit Essigsäure geht sie jedoch, wie auch die beiden anderen Säuren, keine Verbindung ein. Die salzsaure Aethyl-metamidobenzoësäure bildet Blättchen oder Nadeln, die in heissem Wasser sehr löslich sind, von verdünnter Salzsäure jedoch kaum aufgenommen werden. Mit Platinchlorid liefert sie eine Platindoppelverbindung.

Das Barytsalz: $(C_9H_{10}NO_2)_2Ba + 2H_2O$, bildet weisse Blättchen, welche in Alkohol und Wasser leicht löslich sind.

Nitrosoäthyl-m-amidobenzoësäure: $C_9H_{10}N_2O_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [3]N<^{C_2H_5}_{NO}\end{matrix}\right.$

wird bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethyl-metamidobenzoësäure gebildet und krystallisirt in gelblichen Blättchen, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Sie reagirt stark sauer und verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren.

Das Silbersalz: $C_9H_9N_2O_3Ag$, bildet sechsseitige, in heissem Wasser sehr schwer lösliche Blättchen.

Diäthyl-m-amidobenzoësäure: $C_{11}H_{15}NO_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [3]N<^{C_2H_5}_{C_2H_5}\end{matrix}\right.$

krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, welche bei 100° entweichen, in weissen glänzenden Säulen oder Prismen. Sie schmilzt bei 90° und ist unzersetzt flüchtig.

Das salzsaure Salz: $C_{11}H_{15}NO_2.HCl + H_2O$, ist leicht in Wasser und verdünnter Salzsäure löslich und krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, vierseitigen Tafeln.

Das Barytsalz: $(C_{11}H_{14}NO_2)_2Ba + 10H_2O$, bildet weisse Blättchen, die in Wasser und Alkohol löslich sind und ihr Krystallwasser bei 130° verlieren.

Diallyl-m-amidobenzoësäure: $C_{13}H_{15}NO_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [3]N<^{C_3H_5}_{C_3H_5}\end{matrix}\right.$

entsteht nach Griess[1]) aus Jodallyl und metamidobenzoësaurem Kalium und bildet zarte, weisse, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser wenig lösliche Blätter. Sie schmilzt bei 90° und destillirt nicht ohne Zersetzung.

Das salzsaure Salz: $C_{13}H_{15}NO_2.HCl + H_2O$, krystallisirt in grossen weissen Prismen, die von verdünnter Salzsäure kaum gelöst werden. Mit Platinchlorid liefert es ein Doppelsalz, das gut krystallisirt.

Eine Monoallyl-m-amidobenzoësäure konnte von Griess nicht erhalten werden.

---

[1]) Berl. Ber. (1872) 5, 1041.

Ersatz der Wasserstoffatome des Ammoniakrestes durch Säureradicale. 2139.

Acetyl-m-amidobenzoësäure, Acet-oxybenzaminsäure: $C_9H_9NO_3 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH.CO.CH_3\end{cases}$ (isomer mit Hippursäure). Diese Säure ist 1861 von Foster [1] dargestellt und näher untersucht worden. Sie entsteht beim Erhitzen von m-Amidobenzoësäure mit etwa dem halben Gewicht conc. Essigsäure auf 160° oder, wenn man metamidobenzoësaures Zink (aus metamidobenzoësaurem Kalk und Chlorzink erhalten) mit Chloracetyl auf 100° erwärmt. Die Acetyl-metamidobenzoësäure kann auch, jedoch weniger vortheilhaft, erhalten werden, wenn man metamidobenzoësaures Zink mit 2 Aeq. Essigsäure oder salzsaure Metamidobenzoësäure mit der äquivalenten Menge Calciumacetat unter Zusatz von etwas Essigsäure erhitzt. Um das auf die eine oder andere Weise erhaltene Product zu reinigen, wird es in Alkali gelöst, aus dem Filtrat mit Salzsäure niedergeschlagen und einige Male aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Die etwa noch gefärbte Verbindung kann durch Digestion der heissen alkoholischen Lösung mit Thierkohle farblos erhalten werden.

Eigenschaften. Die Acetyl-metamidobenzoësäure ist ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver; in kaltem Wasser und in Aether ist sie fast unlöslich, von siedendem Wasser wird sie wenig, jedoch leicht von heissem Alkohol aufgenommen. Ihre Lösungen in phosphorsaurem Natron reagiren sauer und liefern auf Zusatz von Salzsäure wieder die freie Säure. Auch von conc. Essigsäure und Schwefelsäure wird sie ohne Veränderung gelöst und mit Wasser abgeschieden. Ihre wässrigen Lösungen besitzen einen bittern salpeterähnlichen Geschmack. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 220—230°, jedoch sublimirt sie schon bei niedrigerer Temperatur. Durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren leidet sie keine Veränderung. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr auf höhere Temperatur entsteht jedoch Essigsäure und Metamidobenzoësäure. Eine analoge Zersetzung erleidet sie schon beim Kochen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung, indem sie hierbei in Essigsäure, Essigäther, Metamidobenzoësäure und Metamidobenzoësäure-äthyläther verwandelt wird.

Das Kaliumsalz der Acetyl-metamidobenzoësäure ist in Wasser und auch in Alkohol sehr löslich und wird aus den alkoholischen Lösungen durch Aether gefällt. Das leichter als dieses krystallisirende Natriumsalz verhält sich in derselben Weise zu Lösungsmitteln. Das Barytsalz: $(C_9H_8NO_3)_2Ba + 3H_2O$, ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt beim Verdunsten in feinen Nadeln, hingegen wird das Kalksalz: $(C_9H_8NO_3)_2Ca + 3H_2O$, nur wenig von kaltem Wasser aufgenommen und kann beim Erkalten der heissen Lösung in dünnen rhombischen Tafeln erhalten werden. Das Zinksalz und Silbersalz sind ziemlich, das Bleisalz ist weniger löslich.

---

[1]) Ann. Ch. (1861) 117. 165.

Der Aethyläther wird beim Erhitzen der Säure mit Alkohol auf 150° gebildet, ist jedoch noch nicht rein dargestellt worden.

Succinyl-m-amidobenzoësäuren. Wird Metamidobenzoësäure mit Bernsteinsäure zum Schmelzen erhitzt, so entstehen nach Muretow[1]) 2 Säuren, die in Wasser lösliche, bei 235° schmelzende Succinyl-m-amidobenzoësäure: $C_{11}H_9NO_4 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]N\!<\!\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\!>\!C_2H_4\end{cases}$, und die in Wasser unlösliche Succinyl-di-m-amidobenzoësäure:

$$C_{18}H_{16}N_2O_6 = \begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH-CO\end{cases}\\ C_6H_4\begin{cases}[3]NH-CO\\ [1]CO.OH\end{cases}\end{matrix}\!>\!C_2H_4.$$

Die erstere dieser beiden Säuren geht beim Schmelzen mit Metamidobenzoësäure in die zweite über, beim Kochen mit Alkalien liefert sie Oxysuccinyl-m-amido-benzoësäure:

$$C_{11}H_{11}NO_5 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH.CO.C_2H_4.CO.OH\end{cases}$$

Benzoyl-m-amidobenzoësäure: $C_{14}H_{11}NO_3 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH.CO.C_6H_5\end{cases}$, wurde von Cahours[2]) aus Benzoylchlorid und metamidobenzoësaurem Silber, von Foster[3]) aus Benzoylchlorid und metamidobenzoësaurem Zink erhalten, aber nicht genau untersucht. Die Säure ist in kaltem Wasser und Aether unlöslich, in siedendem Wasser, Alkohol und Chloroform wird sie etwas gelöst und krystallisirt in mikroskopischen, bitter schmeckenden Krystallen.

2140. Harnstoffverbindungen.

m-Uramidobenzoësäure[4]): $C_8H_8N_2O_3 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH.CO.NH_2\end{cases}$, entsteht nach Griess neben m-Carboxamidobenzoësäure beim Schmelzen von Harnstoff mit Metamidobenzoësäure bei gelinder Temperatur:

$$C_7H_7NO_2 + CON_2H_4 = C_8H_8N_2O_3 + NH_3.$$

Nach Beendigung der Reaction wird die Schmelze in viel heissem Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt, wobei die Uramidobenzoësäure sich in Nadeln abscheidet. Menschutkin erhielt sie auch bei der Einwirkung von Kaliumcyanat auf eine Säureverbindung der Metamidobenzoësäure und bezeichnete sie als Oxybenzuraminsäure:

$$C_7H_7NO_2.HCl + CNOK = C_8H_8N_2O_3 + KCl.$$

Um die Uramidobenzoësäure nach dieser, zur Darstellung am besten geeigneten Methode zu erhalten, wird eine Lösung von salzsaurer Metamidobenzoësäure in der Kälte mit der äquivalenten Menge von cyansaurem Kalium behandelt

---

1) Berl. Ber. (1872) **5**, 330.

2) Ann. Ch. (1857) **103**, 90.

3) Ibid. (1861) **117**, 172.

4) Griess, Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 389. Berl. Ber. (1869) **2**, 47, 434; (1872) **5**, 192. J. pr. Ch. (1871) N. F. **4**, 292; (1872) N. F. **5**, 227. Menschutkin, Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 275. Ann. Ch. (1870) **153**, 84.

und hierauf das ausgeschiedene, gelblich gefärbte Krystallpulver durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Von Griess wurde die Meta-uramidobenzoësäure auch durch Kochen von Meta-benzglycocyamin mit Barytwasser und von m-Oxäthylcarbimido-amidobenzoësäure (§. 2141) mit Säuren oder Alkalien dargestellt:

$$C_8H_9N_3O_2 + H_2O = C_8H_8N_2O_3 + NH_3.$$
$$C_{10}H_{12}N_2O_3 + H_2O = C_8H_8N_2O_3 + C_2H_6O.$$

Die Meta-uramidobenzoësäure ist schwer in Wasser (in 98,5 Th. bei 100°), leichter in Alkohol und Aether löslich (nach Menschutkin in Aether fast unlöslich) und krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in Nadeln oder feinen Prismen. Durch conc. Kalilauge wird sie in Metamidobenzoësäure verwandelt. Mit conc. Salpetersäure entsteht aus ihr ein Gemenge von 3 Dinitro-meta-uramidobenzoësäuren (§. 2164). Ueber 200° erhitzt geht sie in Harnstoff und m-Harnstoffbenzoësäure über.

Die Meta-uramidobenzoësäure treibt aus den Carbonaten Kohlensäure aus und verbindet sich mit Basen zu Salzen. Das Kaliumsalz ist in Wasser leicht löslich, das Ammoniaksalz, Baryum- und Magnesiumsalz bilden undeutliche Krystalle. Das in Wasser leicht lösliche Calciumsalz: $(C_8H_7N_2O_3)_2Ca + 4H_2O$, krystallisirt in Nadeln, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Das Bleisalz: $(C_8H_7N_2O_3)_2Pb + 2H_2O$, ist schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich und fällt beim Erkalten der heissen Lösung in Flocken aus. Das Silbersalz: $C_8H_7N_2O_3Ag$, bildet glänzende Schuppen.

Der Aethyläther der m-Uramidobenzoësäure[1]): $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO.OC_2H_5\\ [3]\,NH.CO.NH_2\end{cases}$, entsteht, wenn die isomere m-Oxäthylcarbimido-amidobenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [3]\,NH.C\begin{cases}NH\\ O.C_2H_5\end{cases}\end{cases}$, zum vorsichtigen Schmelzen erhitzt wird. Er wird auch beim Erwärmen von Metamidobenzoësäure-äthyläther mit Harnstoff, bis eine Probe der Schmelze von kalter verdünnter Salzsäure wenig gelöst wird, erhalten. Man bereitet ihn jedoch am vortheilhaftesten, wenn man kalte Lösungen von salzsaurem Metamidobenzoësäure-äthyläther und Kaliumcyanat zusammenbringt, wobei sich der Aether sofort als bald erstarrendes Oel ausscheidet.

Er ist schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich und krystallisirt in weissen zarten glänzenden, geruch- und geschmacklosen Blättchen, die bei 176° schmelzen. Mit verdünnter Kalilauge liefert er Meta-uramidobenzoësäure und Alkohol, bei der Destillation geht er in m-Carboxamido-benzoësäureäther und Harnstoff über.

Aethyl-m-uramidobenzoësäure[2]): $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [3]\,NH.CO.NH.C_2H_5\end{cases}$, (isomer mit Uramidobenzoësäure-äthyläther, m-Oxäthylcarbimido-amidobenzoësäure und Urethanbenzamid). Diese Säure entsteht, wenn man m-Amidobenzoësäure in kalt gesättigter alkoholischer Lösung mit einer berechneten Menge von Cyansäureäthyläther versetzt. Dabei tritt Wärmeentwicklung ein. Nach mehrstündigem Stehen erhält man eine reichliche Ausscheidung von Krystallen, deren Menge sich

---

[1]) Griess, J. pr. Ch. (1871) N. F. 4, 294; (1872) N. F. 5, 453.

[2]) Griess, J. pr. Ch. (1872) N. F. 5, 453. Cahours und Gal, Compt. rend. (1871) 71, 462. Zeitschr. f. Ch. (1871) N. F. 7, 282.

vermehrt, wenn man die durch Filtration getrennte Mutterlauge verdunsten lässt. Der Körper wird durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Weingeist, wenn nöthig unter Zusatz von etwas Thierkohle, gereinigt.

Die Aethyl-m-uramidobenzoësäure ist sehr schwer, selbst in kochendem Wasser löslich und krystallisirt daraus, wie aus verdünntem Alkohol, in feinen weissen glänzenden Nadeln. Von Aether und kaltem Alkohol wird sie schwierig, von heissem Alkohol leicht aufgenommen. Bei freiwilligem Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung erhält man sie in sechsseitigen Täfelchen oder kleinen Prismen.

In höherer Temperatur schmilzt sie zu einem gelblichen Oele, welches sich bei längerem Erhitzen unter Aufschäumen und Entwicklung eines stechenden Geruches in eine neutrale, in allen Lösungsmitteln unlösliche Substanz verwandelt. Von concentrirter Salzsäure wird sie beim Kochen nur gelöst, aber nicht verändert. Kalilauge hingegen bewirkt unter Bildung ammoniakalisch riechender Dämpfe Zersetzung. Starke Salpetersäure liefert eine in gelben Nadeln krystallisirende Nitroverbindung. Sie ist eine starke Säure, welche eine stark saure Reaction mit Pflanzenfarben zeigt und selbst die stärksten Basen vollständig neutralisirt.

Das selbst in kaltem Wasser leicht lösliche Barytsalz: $(C_{10}H_{11}N_2O_3)_2Ba + 3H_2O$, krystallisirt in warzenförmig vereinigten Nädelchen. Das Silbersalz: $C_{10}H_{11}N_2O_3Ag$, bildet weisse schmale Blättchen.

m-Uramidobenzamid: $C_8H_9N_3O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ CO.NH_2\\ [3]\ NH.CO.NH_2\end{matrix}\right.$, entsteht beim Zusammengiessen der Lösungen von salzsaurem Metamidobenzamid und Kaliumcyanat und scheidet sich aus concentrirten Lösungen in Form krystallinischer Schuppen, aus verdünnten in langen Nadeln ab. Es ist schwer in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in den heissen Lösungsmitteln löslich. Beim Erhitzen auf 150° erleidet es keine Zersetzung, wohl aber, wenn es über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird. Wird das Meta-uramidobenzamid mit Salzsäure oder Barytwasser gekocht, so geht es in Meta-uramidobenzoësäure über, mit Kalilauge entsteht Meta-amidobenzoësäure (Menschutkin).

m-Uramidohippursäure: $C_{10}H_{11}N_3O_4 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.NH.CH_2.CO.OH\\ [3]NH.CO.NH_2\end{matrix}\right.$, wurde von Griess[1]) durch Schmelzen von Metamidohippursäure mit Harnstoff erhalten und bildet rhombische Tafeln, welche in heissem Wasser löslich sind.

m-Oxäthylcarboxamido-benzoësäure, Meta-urethanbenzoësäure[2]): $C_{10}H_{11}NO_4 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [3]NH.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown O.C_2H_5}\end{matrix}\right.$. Die Meturethanbenzoësäure steht in derselben Beziehung zu der Uramidobenzoësäure: $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CO.NH_2}{CO_2H}$, wie das Urethan: $NH_2.CO.O.C_2H_5$, zum Harnstoff: $NH_2.CO.NH_2$. Sie wurde 1876 von Griess erhalten und entsteht entweder neben salzsaurer Metamidobenzoësäure beim Erhitzen von 2 Mol. Metamidobenzoësäure mit 1 Mol. Chlorkohlensäureäther oder, wenn man m-Oxäthylcarbimido-amidobenzoësäure in salzsaurer Lösung der Einwirkung der salpetrigen Säure aussetzt. Nach

[1]) Berl. Ber. (1869) **2**, 47.

[2]) Griess, Berl. Ber. (1876) **9**, 796. Wachendorff, ibid. (1878) **11**. 701.

der letzteren Methode dargestellt scheidet sich die Säure unter Stickstoffentwicklung nach einiger Zeit in zarten glänzenden Blättchen aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden.

Die Meta-urethanbenzoësäure ist in Alkohol und Aether löslich, weniger löst sie sich in Wasser; sie schmilzt bei 189°. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt entsteht Alkohol, Kohlensäure, Harnstoffbenzoësäure und der Aethyläther der Meta-urethanbenzoësäure. Wird die Meta-urethanbenzoësäure mit Barytwasser gekocht, so entsteht Alkohol, Kohlensäure und Metamidobenzoësäure; mit alkoholischem oder wässrigem Ammoniak bei 180° wird Harnstoff und Metamidobenzoësäure gebildet.

Das Barytsalz: $(C_{10}H_{10}NO_4)_2Ba + 2H_2O$, bildet weisse Blättchen oder Warzen. Das Silbersalz: $C_{10}H_{10}NO_4Ag$, ist ein weisser Niederschlag.

Der Aethyläther der Meta-urethanbenzoësäure: $C_{10}H_{10}NO_4.C_2H_5 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ CO.O.C_2H_5\\ [3]\ NH.CO.OC_2H_5\end{matrix}\right.$, entsteht, wie oben angegeben, beim Erhitzen von Meta-urethanbenzoësäure über 189° neben andern Producten. Er ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform löslich und bildet Blättchen, die bei 100—101° schmelzen. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak liefert er Harnstoff und Metamidobenzoësäure-äthyläther, mit wässrigem Ammoniak Meta-urethanbenzamid, mit Anilin Metamidobenzoësäure-äthyläther und Diphenylharnstoff.

m-Urethanbenzamid: $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ CO.NH_2\\ [3]\ NH.CO.OC_2H_5\end{matrix}\right.$, ist wenig in Benzol und kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform löslich und krystallisirt aus Benzol in Nadeln, die bei 157—158° schmelzen. Es besitzt schwach basische Eigenschaften und löst sich in heisser concentrirter Salzsäure.

m-Carboxamidobenzoësäure, Meta-harnstoff-benzoësäure[1]):

$$C_{15}H_{12}N_2O_5 = \begin{matrix}C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [3]NH\end{matrix}\right.\\ C_6H_4\left\{\begin{matrix}[3]NH\\ [1]CO.OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\Big\rangle CO$$

, entsteht nach Griess beim Erhitzen von m-Uramidobenzoësäure auf 200°, oder bei wiederholtem Eindampfen des Baryumsalzes derselben unter Austritt von Harnstoff. Rathke und Schäfer erhielten sie durch Entschwefeln der m-Schwefelharnstoff-benzoësäure mit Quecksilberoxyd. Von Wachendorff wurde sie neben Alkohol, Kohlensäure und Metaurethanbenzoësäureäther beim Erhitzen von Meta-urethanbenzoësäure über ihren Schmelzpunkt (189°) erhalten. Sie ist in Alkohol, Aether und Wasser fast unlöslich, aus ihrem Kali- oder Ammoniaksalz wird sie durch Salzsäure in mikroskopischen Nadeln gefällt. Beim Erhitzen mit starker Kalilauge geht sie in Metamidobenzoësäure über.

---

[1]) Griess, Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 389 und 650. J. pr. Ch. (1871) **4**, 292; ibid. (1874) **9**, 315. Rathke und Schäfer, Ann. Ch. (1873) **169**, 101. Wachendorff, Berl. Ber. (1878) **11**, 701. Menschutkin, Ann. Ch. (1870) **153**, 101.

Das Baryum- und Silbersalz sind amorphe Niederschläge.

Der Aethyläther: $C_{15}H_{10}N_2O_5(C_2H_5)_2$, entsteht neben Harnstoff bei dem Erhitzen von Meta-uramidobenzoësäureäther über dessen Schmelzpunkt und wird daher bei einigen Darstellungsmethoden desselben als Nebenproduct erhalten. Er ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether und krystallisirt in feinen, bei 162° schmelzenden Nadeln. Von alkoholischem Kali wird er in Harnstoffbenzoësäure und Alkohol zerlegt.

Schwefelharnstoffverbindungen.

m-Sulfuramidobenzoësäure: $C_8H_8N_2O_2S = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH.CS.NH_2\end{cases}$, wurde von Arzruni[1]) 1871 beim Behandeln von schwefelsaurer Metamidobenzoësäure in wässriger Lösung mit Sulfocyankalium dargestellt. Wird das Reactionsproduct eingedampft, so scheidet sich zuerst Kaliumsulfat ab. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, mit Alkohol aufgenommen, wieder eingedampft und mit Alkohol behandelt. Die so erhaltene Meta-sulfuramidobenzoësäure löst sich wenig in Alkohol und Aether und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Beim Erhitzen spaltet sie Schwefelwasserstoff ab. In der heissen wässrigen Lösung entstehen durch Baryum- oder Calciumchlorid, durch Silber- oder Bleinitrat weisse Niederschläge, durch Eisenchlorid ein braunrother Niederschlag. Die Säure wird in Gegenwart von Alkalien durch Silber- oder Bleinitrat entschwefelt, durch Silberoxyd oder Quecksilberoxyd auch direct.

Ein Phenylderivat: $C_6H_4\begin{cases}[1]\ CO.OH\\ [3]\ NH.CS.NH.C_6H_5\end{cases}$, welches nach Merz und Weith[2]) aus Metamidobenzoësäure und Phenylsenföl, nach Rathke und Schäfer[3]) aus Senfölbenzoësäure und Anilin erhalten wird, ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in Nadeln, die bei 190—191° schmelzen und durch ammoniakalische Blei- oder Silberlösung leicht entschwefelt werden.

m-Schwefelharnstoff-benzoësäure, Meta-dicarboxylsulfocarbanilid: $C_{15}H_{12}N_2O_4S = \begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH\end{cases}\\ C_6H_4\begin{cases}[3]NH\\ [1]CO.OH\end{cases}\end{matrix}\Big\}CS$, wurde von Merz und Weith[4]) zuerst 1870 bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Metamidobenzoësäure in alkoholischer Lösung neben Schwefelwasserstoff erhalten. Nach Rathke und Schäfer[5]) entsteht sie auch beim Erhitzen von Metamidobenzoësäure mit Sulfocarbonylchlorid im Wasserbade oder mit Schwefelharnstoff auf 130°. Sie bildet feine, in Wasser, Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nur wenig, in Alkalien leicht lösliche Nadeln. Sie schmilzt

[1]) Berl. Ber. (1871) 4, 406.
[2]) Ibid. (1870) 3, 244.
[3]) Ann. Ch. (1873) 169, 101.
[4]) Berl. Ber. (1870) 3, 812.
[5]) Ann. Ch. (1873) 169, 101.

über 300° unter Zersetzung. Mit Quecksilberoxyd und Wasser gekocht geht sie in Harnstoff-benzoësäure über. Ihr Barytsalz bildet körnige Massen.

Wird die Meta-schwefelharnstoff-benzoësäure oder auch die Metamidobenzoësäure mit Sulfocarbonylchlorid auf 140° erhitzt, oder die erstere Säure mit Salzsäure gekocht, so entsteht die

m-Senfölbenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]N = CS\end{cases}$. Dieselbe bildet ein amorphes, in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol wenig lösliches Pulver, welches bei 310° nicht schmilzt und bei höherer Temperatur Zersetzung erleidet. Aus Carbonaten treibt sie die Kohlensäure aus, mit Anilin liefert sie die oben beschriebene Phenylverbindung; durch starke Alkalien erleidet sie Zersetzung. Sie liefert mit Quecksilberoxyd eine schwefelfreie Verbindung, wahrscheinlich $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]N = CO\end{cases}$.

Aus Cyan und m-Amidobenzoësäure[1]) entstehende Körper. 2141.

Beim Sättigen einer concentrirten alkoholischen Lösung von Metamidobenzoësäure mit Cyan tritt unter Wärmeentwicklung Gelbfärbung der Flüssigkeit ein, und es entsteht ein gelber Niederschlag von m-Amidobenzoësäure-percyanid: $C_9H_7N_3O_2$, welches durch Auskochen mit Alkohol gereinigt wird.

Die Mutterlauge setzt nach einiger Zeit Krystalle ab, welche aus dem Gemenge von 2 Körpern bestehen, die durch Behandeln mit heissem Wasser getrennt werden können. Hierbei bleibt die schwer lösliche m-Oxäthylcarbimid-amidobenzoësäure: $C_{10}H_{12}N_2O_3$, zurück, während die m-Carbimid-amidobenzoësäure: $C_{15}H_{13}N_3O_4$, in Lösung geht und sich beim Erkalten aus dem Filtrat in weissen Nadeln abscheidet.

Die Bildung dieser 3 Körper verläuft nach folgenden Gleichungen:

$$1)\quad C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CN\\ |\\ CN\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH_2(CN)_2\end{cases}.$$

$$2)\quad 2C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CN\\ |\\ CN\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH\end{cases}\\ C_6H_4\begin{cases}[3]NH\\ [1]CO.OH\end{cases}\end{matrix}\!>C = NH + HCN.$$

$$3)\quad C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CN\\ |\\ CN\end{matrix} + C_2H_5\,OH = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH - C\begin{matrix}\nearrow NH\\ \searrow O.C_2H_5\end{matrix}\end{cases} + HCN.$$

Beim Einleiten von Cyangas in eine wässrige Lösung von m-Amidobenzoësäure entstehen 2 Verbindungen, das oben genannte m-Amidobenzoësäure-percyanid: $C_9H_7N_3O_2$, und die isomere m-Cyancarbimidamidobenzoësäure. Letztere entsteht nach der Gleichung:

---

[1]) Griess und Leibius, Ann. Ch. (1860) **113**, 332. Griess, Zeitschr. f. Ch. (1867) N. F. **3**, 533; (1868) N. F. **4**, 389. J. pr. Ch. (1871) N. F. **4**, 296. Berl. Ber. (1868) **1**, 191; (1870) **3**, 703; (1876) **9**, 796; (1878) **11**, 1985, 2180.

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CN\\ |\\ CN\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH-C\begin{matrix}\nearrow NH.\\ \searrow CN\end{matrix}\end{cases}$$

m-Cyancarbimid-amidobenzoësäure[1]: $C_9H_7N_3O_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH-C\begin{matrix}\nearrow NH,\\ \searrow CN\end{matrix}\end{cases}$ entsteht neben dem isomeren m-Amidobenzoësäure-percyanid bei der Einwirkung von Cyan auf Metamidobenzoësäure in wässriger Lösung. Zur Reindarstellung des Körpers wird das Gemenge der beiden Isomeren durch Filtration von der Mutterlauge getrennt und mit Wasser gewaschen. Dem Rückstande wird hierauf die Cyancarbimid-amidobenzoësäure mit kalter verdünnter Salzsäure entzogen. Um sie abzuscheiden, wird der Auszug zunächst in der Kälte mit Thierkohle entfärbt, dann unter Abkühlung mit Ammoniak übersättigt und schliesslich mit Essigsäure versetzt. Die auf diese Weise erhaltene Verbindung enthält noch $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O. Die Säure ist sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohl löslich und bildet weisse elliptische Blättchen. Sie reagirt sauer und bildet mit Basen und Säuren Salze. Beim Kochen mit Wasser, beim Erwärmen auf höhere Temperaturen oder beim Erhitzen mit Salzsäure wird sie leicht zersetzt.

m-Amidobenzoësäure-percyanid, Dicyan-metamidobenzoësäure: $C_9H_7N_3O_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH_2.(CN)_2\end{cases}$, bildet gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether kaum lösliche Krystalle. Mit Basen vereinigt sie sich zu Salzen. Wird sie mit Aetzkalilösung gekocht, so entsteht Benzglycocyamin und Kohlenoxyd oder Metamidobenzoësäure, Oxalsäure und Ammoniak:

$$C_9H_7N_3O_2 + H_2O = C_8H_9N_3O_2 + CO, \text{ oder:}$$
$$C_9H_7N_3O_2 + 4H_2O = C_6H_7NO_2 + C_2H_2O_4 + 2NH_3.$$

Bei der trocknen Destillation liefert sie Wasser, Gase, kohlensaures Ammoniak, Cyanammonium und Metamidobenzonitril.

m-Carbimid-amidobenzoësäure, Hemicyan-metamidobenzoësäure: $C_{15}H_{13}N_3O_4 = \begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH\end{cases}\\ C_6H_4\begin{cases}[3]NH\\ [1]CO.OH\end{cases}\end{matrix}\!\!>C=NH$. Um diese Verbindung aus dem Rohproduct (s. o.) darzustellen, wird das letztere in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und dann nach dem Filtriren mit Ammoniak versetzt, bis sich der anfangs ausgefallene Niederschlag wieder gelöst hat. Bei nunmehrigem Zusatz von verdünnter Essigsäure scheidet sich die Säure als eine amorphe Masse ab, die nach einiger Zeit sich in Nadeln verwandelt. Rauchende Salpetersäure führt sie in einen nicht mehr basischen Nitrokörper über, aus dem mit Schwefelammonium eine Base (grünlich gelbe Nadeln) entsteht. Die Säure verbindet sich mit Säuren und Basen. Die Salzsäureverbindung: $C_{15}H_{13}N_3O_4.HCl$, bildet körnige Krystalle oder Nadeln, welche leicht in Wasser, schwer in Salzsäure löslich sind. Mit Platinchlorid liefert sie ein schwer lösliches Doppelsalz, das in warzigen Krystallen anschiesst. Das Barytsalz krystallisirt in weissen Nadeln, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind.

---

[1]) Griess, Berl. Ber. (1878) **11**, 1985.

m-Oxäthylcarbimid-amidobenzoësäure: $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH \\ [3]NH - C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix}\end{cases}$, ist schwer in Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser aus Wasser in Nadeln. In verdünnten Säuren und Alkalien ist sie anfangs ohne Zersetzung löslich, beim Kochen liefert sie m-Uramidobenzoësäure und Alkohol:

$$C_{10}H_{12}N_2O_3 + H_2O = C_8H_8N_2O_3 + C_2H_6O.$$

Mit Ammoniak entsteht m-Benzglycocyamin. Wird sie in salzsaurer Lösung mit salpetriger Säure behandelt, so geht sie unter Stickgasentwicklung in m-Oxäthylcarboxamidobenzoësäure über. In verdünnter Salzsäure gelöst liefert sie mit Platinchlorid ein in Blättchen krystallisirendes Doppelsalz.

Meta-benzglycocyamin und dessen Derivate[1]).

m-Benzglycocyamin, Meta-guanidinbenzoësäure: $C_8H_9N_3O_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH \\ [3]NH.C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix}\end{cases}$, steht zu der Benzoësäure in derselben Beziehung wie das Glycocyamin[2]) (Guanidin-Essigsäure): $CH_2\begin{cases}CO.OH \\ NH.C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{matrix}\end{cases}$, zur Essigsäure. Sie wird nach Griess bei der Einwirkung von Kalilauge oder Salzsäure auf Dicyan-amidobenzoësäure ($C_9H_7N_3O_2 + H_2O = C_8H_9N_3O_2 + CO$) erhalten, wenn die anfangs gelbe Lösung bis zur Entfärbung gekocht wird. Auf Zusatz von Essigsäure scheidet sich die neue Verbindung, die durch Kochen mit Thierkohle gereinigt werden kann, aus, während Oxalsäure und Amidobenzoësäure in Lösung bleibt. Dieselbe Säure entsteht auch beim Behandeln von m-Oxäthylcarbimido-amidobenzoësäure (s. o.) in der Kälte mit Ammoniak und ferner bei der Einwirkung von Cyanamid auf Metamidobenzoësäure:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO_2H \\ NH_2\end{matrix} + CH_2N_2 = C_8H_9N_3O_2.$$

Das Meta-benzglycocyamin ist wenig in kaltem Alkohol, kaum in Aether, leicht in heissem Wasser löslich und bildet farblose dünne Tafeln mit 2 Mol. Krystallwasser, das bei 120° entweicht. Bei höherer Temperatur schmilzt es und verflüchtigt sich unter Zersetzung. Bei langem Kochen mit Barytwasser geht es einerseits in Uramidobenzoësäure und Ammoniak, anderseits in Metamidobenzoësäure und Harnstoff über:

$$C_8H_9N_3O_2 + H_2O = C_8H_8N_2O_3 + HO_3$$

oder: $C_8H_9N_3O_2 + H_2O = C_7H_7N.O_2 + CH_4N_2O.$

Es wird von Kalilauge gelöst, aber durch Kohlensäure wieder abgeschieden.

Mit Mineralsäuren geht es Verbindungen ein. Das in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche salzsaure Meta-benzglycocyamin bildet rechtwinklige vierseitige Tafeln und liefert ein gelbes, in Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz, das schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich ist.

---

[1]) Griess, Zeitschr. f. Ch. (1867) N. F. 3, 533; J. pr. Ch. (1871) N. F. 4, 296. Berl. Ber. (1868) 1, 192; (1870) 3, 703; (1874) 7, 574; (1875) 8, 322.

[2]) Erlenmeyer, Ann. Ch. (1868) 146, 259.

m-Benzkreatine, Methyl-meta-benzglycocyamine[1]). Griess erhielt zwei isomere (α- und β-) Methyl-meta-benzglycocyamine, von denen die eine (α-) Verbindung in derselben Beziehung zu der Benzoësäure, wie das Methyl-glycocyamin (Kreatin) zur Essigsäure steht:

$CH_3.CO.OH$ (Essigsäure) — $C_6H_5.CO.OH$ (Benzoësäure),

$CH_2\begin{cases}CO.OH\\ N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}\end{matrix}\end{cases}$ (Kreatin) — $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases}\end{matrix}\end{cases}$ (α-Metabenzkreatin).

Das isomere β-Meta-benzkreatin: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]N\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown C\begin{cases}NH\\NH.CH_3\end{cases}\end{matrix}\end{cases}$, ist durch Ersatz eines Wasserstoffatoms in der Amidogruppe des Meta-benzglycocyamins gebildet. Die beiden Methyl-benzglycocyamine lassen sich, wie das Kreatin, auch als Derivate des Methyl-guanidins auffassen:

$C\begin{cases}NH\\NH_2\\NH.CH_3\end{cases}$ (Methylguanidin) — $C\begin{cases}NH\\NH_2\\N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_2.CO.OH\end{matrix}\end{cases}$ (Kreatin) — $C\begin{cases}NH\\NH_2\\N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown C_6H_4.CO.OH\end{matrix}\end{cases}$ (α-Meta-benzkreatin) — $C\begin{cases}NH\\NH.CH_3\\NH.C_6H_4.CO.OH\end{cases}$ (β-Meta-benzkreatin).

α-Meta-benzkreatin: $C_9H_{11}N_3O_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}\end{matrix}\end{cases}$, entsteht beim Behandeln von Meta-benzglycocyamin in Methylalkohol mit Jodmethyl und Kalihydrat in der Kälte und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es bildet (mit 1½ Mol. Krystallwasser) kleine glänzende nadelförmige Blättchen, die schwer in kaltem und heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether löslich sind und einen unangenehmen bittern Geschmack besitzen. In conc. Kalilauge ist es löslich, beim Kochen mit Barytwasser entsteht Methyl-metamidobenzoësäure (Metabenzsarkosin) und Harnstoff resp. dessen Zersetzungsproducte Kohlensäure und Ammoniak.

Mit Säuren geht das α-Meta-benzkreatin Verbindungen ein. Die Salzsäureverbindung: $C_9H_{11}N_3O_2.HCl + H_2O$, bildet weisse rhombische Blättchen, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Mit Platinchlorid liefert sie ein Platindoppelsalz: $(C_9H_{11}N_3O_2.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, welches in orangerothen kleinen Prismen erhalten wird, die von heissem Wasser aufgenommen werden.

β-Meta-benzkreatin: $C_9H_{11}N_3O_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH.C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH.CH_3\end{matrix}\end{cases}$, bildet sich bei der Einwirkung von Methylamin auf m-Oxäthylcarbimido-amidobenzoësäure in der Kälte und krystallisirt in kleinen Blättchen von glänzend weisser Farbe, welche kaum in Aether, Alkohol und kaltem Wasser, ziemlich in heissem Wasser löslich sind und bitter schmecken. Durch Kochen mit Barytwasser wird es in Metaamidobenzoësäure und Methylharnstoff (resp. Kohlensäure, Ammoniak und Methylamin) übergeführt.

---

[1]) Berl. Ber. (1875) 8, 324.

Wie die α-Verbindung vereinigt es sich mit Säuren. Das salzsaure β-Metabenzkreatin krystallisirt in weissen Prismen, die leicht in Wasser, schwer in Salzsäure löslich sind, mit Platinchlorid geht es eine Doppelverbindung: $(C_9H_{11}N_3O_2.HCl)_2PtCl_4$, ein, welche in heissem Wasser sehr leicht löslich ist und in gelben Blättchen oder Prismen erhalten wird.

p-Amidobenzoësäure[1]: $C_7H_7NO_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH \\ [4]NH_2\end{matrix}\right.$. 2142.

Die Paramidobenzoësäure ist von Fischer 1863 durch Reduction der Para-nitrobenzoësäure mit Schwefelammonium erhalten worden. Wilbrand und Beilstein stellten sie in demselben Jahre ebenfalls aus Para-nitrobenzoësäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dar. Die hierbei gebildete salzsaure Paramidobenzoësäure scheidet sich nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade in Krystallen ab, sie wird in Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt, filtrirt und mit Essigsäure angesäuert, wobei freie Paramidobenzoësäure ausfällt. Nach Weith entsteht sie beim Erhitzen von Carbotriphenyltriamin (s. u.) mit mässig conc. Salzsäure während mehrerer Stunden auf 155—160°. A. W. Hofmann erhielt sie beim Verseifen der Acetyl-paramidobenzoësäure, welche durch Oxydation des Acet-para-toluidins: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_3 \\ [4]NH.CO.OH_3\end{matrix}\right.$, mit Kaliumpermanganat entsteht. In analoger Weise wurde sie von Michael aus Para-tolylsuccinimid erhalten. Letzteres entsteht, wenn man gleiche Gewichtstheile Bernsteinsäure und Para-toluidin zusammenschmilzt und, sobald die anfangs stark schäumende Masse ruhig kocht, rasch überdestillirt. Bei der Oxydation in wässriger Lösung mit 6 Mol. Kaliumpermanganat liefert es Oxysuccinyl-paramidobenzoësäure, welche durch Kochen mit conc. Salzsäure in salzsaure Paramidobenzoësäure übergeht. Die Ausbeute beträgt 50—60 pct. der theoretischen. An Stelle des Para-tolylsuccinimids kann man auch p-Tolylphtalimid anwenden.

Die Paramidobenzoësäure ist ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in langen spiessigen Krystallnadeln, die nach dem Trocknen sehr brüchig sind. Sie schmilzt bei 186—187°; beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, auch beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160—180° wird sie in Anilin und Kohlensäure gespalten:

$$C_6H_4.NH_2.COOH = C_6H_5.NH_2 + CO_2.$$

In wässriger Lösung, wie auch in feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt hält sie sich vollkommen unverändert, in alkalischer Lösung bräunt sie sich bei Luftzutritt, wird aber beim Kochen mit Thierkohle leicht entfärbt (Widnmann[2]). Salpetrige Säure in wässriger Lösung verwandelt sie in Para-oxybenzoësäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COOH \\ [4]OH\end{matrix}\right.$ (Fischer, Saytzeff), in alkoholischer in Benzoë-

[1]) Fischer, Ann. Ch. (1863) **127**, 143. Wilbrand und Beilstein, ibid. (1863) **128**, 264. Vergl. Baeyer und Emmerling, Berl. Ber. (1869) **2**, 679. Weith, ibid. (1879) **12**, 104. A. W. Hofmann, ibid. (1876) **9**, 1302. Michael, ibid. (1877) **10**, 576.

[2]) Ann. Ch. (1878) **193**, 233.

säure (Wilbrand und Beilstein). Von rauchender Salpetersäure wird sie in Pikrinsäure übergeführt. Mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure entsteht nach Widnmann Chloranil. Brom bildet Dibrom-p-amidobenzoësäure. Chlorjod erzeugt in salzsaurer Lösung eine Dijod-paramidobenzoësäure[1]). Rauchende Schwefelsäure liefert bei 170—190° Di-paramido-sulfobenzid-dicarbonsäure[2]). Cyansäure-äthyläther giebt nach Griess[3]) Aethyl-p-uramidobenzoësäure.

Die Schwefelsäure-Verbindung bildet in heissem Wasser lösliche Nadeln, die Salpetersäure-Verbindung Blättchen, die Salzsäure-Verbindung Blätter oder Säulen.

Das Ammoniaksalz ist in Wasser mässig leicht löslich. Bleiacetat liefert hiermit nach Ladenburg[4]) selbst in verdünnten Lösungen den krystallinischen Niederschlag eines Doppelsalzes von essigsaurem und paramidobenzoësaurem Blei: $(C_7H_6NO_2.C_2H_3O_2)Pb$. Das Barytsalz bildet glänzende, leicht lösliche Blättchen. Das Kupfersalz ist ein grüner, später dicht und dunkel werdender Niederschlag.

2143. Paramidobenzoyl- und Paramidobenzenylverbindungen.

p-Amidobenzamid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ CO.NH_2\\ [4]\ NH_2\end{matrix}\right.$, entsteht nach Reichenbach und Beilstein durch Reduction des Para-nitrobenzamids und bildet grosse, hellgelbe Krystalle, welche bei 178—179° (unter Verlust von 3,2 pct. Wasser) schmelzen. Beim Kochen mit Kalilauge geht es in p-Amidobenzoësäure über.

p-Amidobenzanilid: $C_{13}H_{12}N_2O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ CO.NH.C_6H_5\\ [4]\ NH_2\end{matrix}\right.$, bildet sich nach J. Leo[5]) bei der Reduction des p-Nitrobenzanilids mit Zinn und Salzsäure. Es ist ziemlich leicht in den meisten Lösungsmitteln löslich, am besten in Alkohol und Aether, weniger in Wasser und krystallisirt in Nadeln, die bei 137° bis 138° schmelzen. Das salzsaure Salz bildet farblose, das Licht stark brechende Blättchen; bei Zusatz von festem Platinchlorid zu der Lösung jenes Salzes wird das Platindoppelsalz: $[C_6H_4.(NH_2)CO.NH.C_6H_5.HCl]_2PtCl_4$, in gelben, sehr kleinen, glänzenden Krystallen erhalten.

p-Amidothiobenzamid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ CS.NH_2\\ [4]\ NH_2\end{matrix}\right.$, wurde von Engler[6]) durch Behandeln von Para-nitrobenzonitril mit Schwefelammonium erhalten und krystallisirt in gelblich weissen, sternförmig gruppirten Krystallen, die bei 170° schmelzen.

p-Amidobenzenyl-diphenylamimid, Carbotriphenyltriamin: $C_{19}H_{17}N_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ C\begin{matrix}\leqslant N.C_6H_5\\ \diagdown NH.C_6H_5\end{matrix}\\ [4]\ NH_2\end{matrix}\right.$, entsteht nach Hofmann[7]) aus Anilin und Vierfachchlorkohlenstoff neben Para-rosanilin. Basset[8]) erhielt es auch aus Anilin und

[1]) Michael und Norton, Amer. Ch. J. (1879) **1**, 264.
[2]) Michael und Norton, Berl. Ber. (1877) **10**, 580.
[3]) Griess, J. pr. Ch. (1872) N. F. **5**, 456.
[4]) Ladenburg, Berl. Ber. (1873) **6**, 129.
[5]) Inaug.-Dissert., Halle 1875, 27.
[6]) Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 615.
[7]) Ch. C. 1858, 863.
[8]) Ann. Ch. (1866) **138**, 255.

Chlorpikrin. Nach Weith [1]) wird es gebildet, wenn man p-Nitrobenzoësäure und Anilin zwei Stunden mit Phosphorpentachlorid auf 180° bis 190° erhitzt und das erhaltene Reactionsproduct zuerst mit verdünnter Salzsäure auskocht, dann mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Das Carbotriphenyltriamin ist ziemlich schwer in Alkohol löslich und krystallisirt hieraus in kleinen, bei 198° schmelzenden Nadeln. Es liefert mit Salzsäure ein Salz, das schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich ist und in langen Nadeln krystallisirt. Wird es mit verdünnter Salzsäure (1 Th. rauchender Säure mit 1 Th. Wasser verdünnt) während 12 Stunden auf 155—160° erhitzt, so entsteht Paramidobenzoësäure und Anilin, mit conc. Salzsäure bei 190—195° oder mit Aetzkali bei 250° zerfällt es in Anilin und Kohlensäure; mit conc. Schwefelsäure bildet es Kohlensäure und Amidobenzolsulfosäure. Wird das Carbotriphenyltriamin der trocknen Destillation unterworfen, so treten Anilin, Diphenylamin, Benzonitril, Blausäure und Ammoniak auf.

p-Amidobenzonitril [2]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CN\\ [4]\,NH_2\end{matrix}\right.$, entsteht, wenn Para-nitrobenzonitril mit Reductionsmitteln (am besten Zink und Salzsäure oder Zinn und Eisessig) behandelt wird. Es bildet kleine, farblose, bei 110° schmelzende Nadeln, die leicht in Alkohol, Aether und kochendem Wasser löslich sind. Wird es mit rauchender Salzsäure erhitzt, so entsteht Paramidobenzoësäure. Das Paramidobenzonitril liefert mit den meisten Säuren krystallisirbare Salze.

Die Salzsäureverbindung ist leicht in Wasser und Alkohol löslich, krystallisirt in Nadeln und geht eine Platinverbindung ein. Das salpetersaure Salz bildet Blättchen, das schwefelsaure Salz Nadeln.

Abkömmlinge der Paramidobenzoësäure, welche durch Ersatz von Wasserstoffatomen in dem Ammoniakrest gebildet sind. 2144.

Dimethyl- und Diäthyl-p-amidobenzoësäure [3]).

Die Dimethyl-paramidobenzoësäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [4]N<\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\end{matrix}\right.$, und die Diäthyl-paramidobenzoësäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [4]N<\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\end{matrix}\right.$, entstehen nach Michler, wenn Paramidobenzoësäure in alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Kalihydrat und 3 Mol. Jodmethyl, resp. Jodäthyl, während einiger Stunden am Rückflusskühler gekocht wird. Dieselben Säuren bilden sich nach Michler auch, wenn man Dimethylanilin, resp. Diäthylanilin in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen auf 50° mit Chlorkohlenoxyd behandelt und die anfänglich entstandenen Chloride mit Wasser zersetzt. Die auf die letztere Weise dargestellten Säuren werden zuerst mit Alkohol von einem blauen Farbstoff befreit und dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Behandelt man das aus Dimethyl- resp. Diäthylanilin und Chlorkohlenoxyd entstandene Rohproduct weiter mit Dimethylanilin, resp. Diäthylanilin, so wirken

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 358; (1879) **12**, 101.
[2]) Engler, Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 615. Fricke, Berl. Ber. (1874) **7**, 1322.
[3]) Berl. Ber. (1876) **9**, 400, 1899, 1912.

die anfänglich entstandenen Chloride der Dimethyl-, resp. Diäthyl-paramidobenzoësäure auf die Basen ein und erzeugen Tetramethyl-diamido-benzophenon und Hexamethyl-triamido-benzoylbenzol, resp. Tetraäthyl-diamido-benzophenon und Hexaäthyltriamido-benzoylbenzol.

Die Dimethyl-p-amidobenzoësäure krystallisirt aus Alkohol in breiten, kurzen, farblosen Nadeln, die bei 235° schmelzen. Sie verbindet sich mit Säuren und Basen und ist in Essigsäure unlöslich.

Diäthyl-p-amidobenzoësäure krystallisirt aus Alkohol in kleinen gelblichen, bei 188° schmelzenden Blättchen. Das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag, die Platinverbindung bildet rothe Krystalle.

Oxäthyl-p-amidobenzoësäure: $C_9H_{11}NO_3 = C_6H_4\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\ NH.C_2H_4.OH\end{array}\right.$, isomer mit Tyrosin: $C_6H_4<\begin{array}{l}C_2H_3(NH_2).COOH\\ OH\end{array}$, entsteht nach Ladenburg [1]) aus Paramidobenzoësäure und Aethylenoxyd. Sie krystallisirt in Prismen, welche sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heissem Alkohol lösen und bei 187° schmelzen. Beim Erhitzen im Oelbade giebt sie Kohlensäure ab und geht in eine Base, wahrscheinlich: $C_6H_5.NH.C_2H_4.OH$, über.

Die Lösungen der Säure werden zum Unterschiede von Paramidobenzoësäure von Bleiacetat nicht getrübt. Die Metallsalze sind in Wasser leicht löslich, das salpetersaure Salz krystallisirt in Tafeln oder Prismen.

Acetyl-p-amidobenzoësäure: $C_9H_9NO_3 = C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]\ CO.OH\\ [4]\ NH.CO.CH_3\end{array}\right.$, wurde von Hofmann [2]) durch Oxydation von Acet-para-toluidin (Schmp. 145°) mit Kaliumpermanganat erhalten. Sie ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich und krystallisirt in Nadeln, welche bei 250° unter Zersetzung schmelzen. Das Silbersalz krystallisirt aus Wasser in langen feinen Nadeln. Die Säure zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Paramidobenzoësäure und Essigsäure.

Oxysuccinyl-p-amidobenzoësäure: $C_{11}H_{11}NO_5 = C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]\ CO.OH\\ [4]\ NH.CO.C_2H_4.CO.OH\end{array}\right.$, bei der Oxydation von Para-tolylsuccinimid [3]) (§. 1697) mit Kaliumpermanganat erhalten, krystallisirt in gelblichen Nadeln, die wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, besser in Alkohol löslich sind und bei 225—226° schmelzen. Beim Kochen mit Salzsäure geht sie in Paramidobenzoësäure über (Michael [4]).

Benzoyl-p-amidobenzoësäure [5]): $C_{14}H_{11}NO_3 = C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]\ CO.OH\\ [4]\ NH.CO.C_6H_5\end{array}\right.$, entsteht bei der Oxydation von Benzoyl-p-toluidin (Schmp. 155°) mit Chromsäure in Eisessig und bildet bei 278° schmelzende Nadeln. Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich, die Erdalkalisalze fast unlöslich.

p-Uramidobenzoësäure: $C_8H_8N_2O_3 = C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]\ CO.OH\\ [4]\ NH.CO.NH_2\end{array}\right.$, entsteht nach Griess [6]) beim Zusammenschmelzen von Paramidobenzoësäure und Harnstoff

---

1) Berl. Ber. (1873) **6**, 130.
2) Ibid. (1876) **9**, 1302.
3) Ibid. (1875) **8**, 1225.
4) Ibid. (1877) **10**, 577.
5) Ibid. (1880) **13**, 2424.
6) J. pr. Ch. (1872) N. F. **5**, 369.

oder beim Behandeln des salzsauren Salzes der ersteren mit cyansaurem Kalium. Sie ist schwer in Wasser und Aether, leichter in Alkohol löslich und bildet Blättchen. Concentrirte Salpetersäure erzeugt eine Dinitroverbindung.

Das Baryumsalz: $(C_8H_7N_2O_3)_2Ba$, bildet weisse, leicht lösliche Blättchen, das Silbersalz einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Beim Erhitzen geht die Para-uramidobenzoësäure in p-Harnstoffbenzoësäure (Para-carboxamidobenzoësäure): $C_{15}H_{12}N_2O_5 =$

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_4 \left\{\begin{array}{l}[1]CO.OH\\ [4]NH\end{array}\right. \\ C_6H_4 \left\{\begin{array}{l}[4]NH\\ [1]CO.OH\end{array}\right. \end{array}\right\} CO$$

über, in allen Lösungsmitteln unlösliche Nadeln.

Das Barytsalz und Silbersalz derselben sind weisse amorphe Niederschläge.

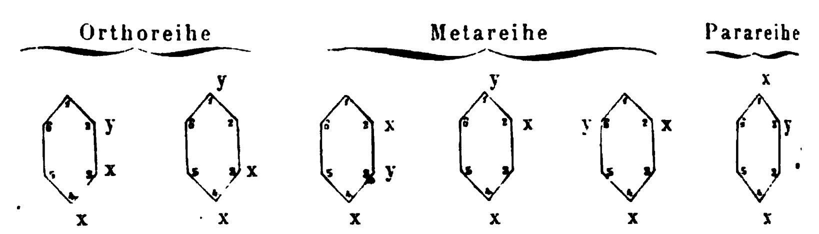
Diamidobenzoësäuren. 2145.

Von den 6 der Theorie nach möglichen isomeren Modificationen der Diamidobenzoësäure: $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\ NH_2\\ NH_2\end{array}\right.$, sind bis jetzt 4 bekannt. 3 derselben (α-, β- und γ-) entstehen durch Reduction von α-, β- und γ-Nitroamidobenzoësäure (§. 2155—2157) mit Zinn und Salzsäure. Die α-Modification wird auch durch Reduction der ε-Nitroamidobenzoësäure und der α-Dinitrobenzoësäure gebildet. Die β-Säure entsteht auch aus δ-Nitroamidobenzoësäure. δ-Diamidobenzoësäure wird durch Behandeln von δ-Dinitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure erhalten.

Die Diamidobenzoësäuren verbinden sich mit Basen und mit Säuren. Beim Erhitzen für sich oder mit Kalk oder Baryt verlieren sie Kohlensäure und gehen in Diamidobenzole: $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}NH_2\\ NH_2\end{array}\right.$, über. Hierbei liefern die β- und γ-Säure Ortho-diamidobenzol (Schmp. 102°), die δ-Diamidobenzoësäure Meta-diamidobenzol (Schmp. 63°) und die α-Säure Para-diamidobenzol (Schmp. 147°). Die den beiden noch fehlenden Modificationen (ε- und ζ-) entsprechenden Dinitrobenzoësäuren, welche als β- und γ-Dinitrobenzoësäuren bekannt sind, werden nun bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure nicht in die entsprechenden Diamidobenzoësäuren, sondern unter Kohlensäureabspaltung sogleich in Diamidobenzole, und zwar jede in das Meta-diamidobenzol, verwandelt.

Diese Resultate sind von der grössten Wichtigkeit für die Entscheidung der Frage nach der absoluten Stellung der Amidogruppen in den drei isomeren Diamidobenzolen und, da zahlreiche andere Diderivate des Benzols mit diesen drei Diamidobenzolen durch glatte Reactionen in Beziehung gebracht werden können, auch für die absolute Ortsbestimmung bei den Diderivaten des Benzols überhaupt. Wenn nämlich ein Derivat des Benzols, welches zwei gleiche substituirende Gruppen oder Atome (x) enthält, noch durch eine dritte Gruppe oder ein drittes Atom (y) substituirt wird, so wird von den so entstandenen Triderivaten in der Parareihe nur eine Modification existiren können, in der Orthoreihe können 2, in der Metareihe 3 Isomere gebildet werden [1]):

[1]) Körner, Gazz. chim. ital. 4. 305.



Umgekehrt, wenn 6 isomere Triderivate des Benzols, welche zwei gleichartige und eine ungleichartige Gruppe enthalten, in der Art zerlegt werden, dass bei allen die ungleichartige Gruppe abgespalten wird und die drei isomeren Disubstitutionsproducte entstehen, so gehört dasjenige von den letzteren, welches nur aus einer Modification des Triderivates entstanden ist, der Parareihe (1.4) an; das aus 2 Modificationen des Triderivates gebildete Diderivat gehört in die Orthoreihe (1.2) und das aus 3 Modificationen erhaltene in die Metareihe (1.3). Mithin ist das aus α-Diamidobenzoësäure erzeugte, bei 147° schmelzende Diamidobenzol: 1.4 Diamidobenzol (Para-phenylendiamin), das aus β- und γ-Säure erhaltene vom Schmp. 102°: 1.2 Diamidobenzol (Ortho-phenylendiamin) und endlich muss das aus δ-Diamidobenzoësäure und aus β- und γ-Dinitrobenzoësäure gewonnene, bei 63° schmelzende Diamidobenzol der 1.3 Reihe zugezählt werden; es ist Meta-phenylendiamin (Griess) [1]).

Zur besseren Orientirung über den Zusammenhang der so eben besprochenen Körper kann folgende Tabelle dienen. Der Uebersichtlichkeit wegen ist bei den Säuren die Carboxylgruppe fortgelassen, die in Stellung 1 zu denken ist.

	NO_2	NO_2		NO_2	NH_2		NH_2	NH_2	
α	2	5	α	2	5	α	2	5	$C_6H_4\{[1]NH_2, [4]NH_2\}$
			ε	5	2				
ε	3	4	δ	3	4	β	3	4	$C_6H_4\{[1]NH_2, [2]NH_2\}$
			β	4	3				
unb.	2	3	γ	2	3	γ	2	3	
			ζ	3	2				
β	2	4	unb.	2	4	unb.	2	4	$C_6H_4\{[1]NH_2, [3]NH_2\}$
			unb.	4	2				
γ	2	6	unb.	2	6	unb.	2	6	
δ	3	5	η	3	5	δ	3	5	

[1]) Berl. Ber. (1872) 5, 201; (1874) 7, 1226.

Diese Uebersicht zeigt zugleich, dass aus den 6 der Theorie nach möglichen Dinitrobenzoësäuren (5 bekannt) 10 Nitroamidobenzoësäuren (7 bekannt) und aus letzteren wieder 6 Diamidobenzoësäuren (4 bekannt) darstellbar sind; sie deutet ferner an, dass das Para-phenylendiamin aus 2, das Ortho- und Meta-phenylendiamin aus je 4 Nitroamidobenzoësäuren erhalten werden können.

2146. α-Diamidobenzoësäure[1]): $C_7H_8N_2O_2 = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]CO.OH\\ [2]NH_2\\ [5]NH_2\end{array}\right.$, entsteht nach Griess bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf α-Dinitrobenzoësäure (§. 2125), auf α- und auf ε-Nitroamidobenzoësäure (§. 2155 und §. 2159). Sie krystallisirt in kleinen, meistens etwas grau gefärbten Prismen, die schwer in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Bei der trocknen Destillation geht sie in Kohlensäure und p-Phenylendiamin (Schmp. 147°) über:

$$C_7H_8N_2O_2 = C_6H_8N_2 + CO_2.$$

Kaliumnitrit bringt in einer neutralen salzsauren Lösung der α-Diamidobenzoësäure einen gelben krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung: $C_{14}H_8N_5O_4$, hervor, in saurer Lösung entsteht eine braune amorphe Substanz (§. 2183).

Die Schvefelsäureverbindung: $C_7H_8N_2O_2.H_2SO_4$, ist sehr schwer löslich und krystallisirt in weissen Nadeln.

α-Amido-uramidobenzoësäure: $C_8H_9N_3O_3 = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]CO.OH\\ [6]NH_2\\ [3]NH.CO.NH_2\end{array}\right.$, wird beim Behandeln von α-Nitro-uramidobenzoësäure (§. 2155) mit Zinn und Salzsäure erhalten. Sie bildet grauweisse, in Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer lösliche Blättchen. Das Silbersalz: $C_8H_8N_3O_3Ag$, ist ein weisser unlöslicher Niederschlag. Die in Blättchen krystallisirende Salzsäureverbindung: $C_8H_9N_3O_3.HCl$, ist durch ihre Schwerlöslichkeit selbst in sehr verdünnter Salzsäure ausgezeichnet. Mit salpetrigsauren Natron liefert sie eine in Nadeln krystallisirende, in Salzsäure lösliche Azoverbindung.

2147. β-Diamidobenzoësäure[2]): $C_7H_8N_2O_2 = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]CO.OH\\ [3]NH_2\\ [4]NH_2\end{array}\right.$, wurde sowohl aus der γ-Nitroamidobenzoësäure (Para-nitro-metamidobenzoësäure §. 2156) als auch aus der δ-Nitroamidobenzoësäure (Meta-nitro-paramidobenzoësäure §. 2158) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten (Griess, Salkowski).

Die Säure ist wenig in kaltem, reichlich in heissem Wasser löslich und krystallisirt in farblosen Blättchen, die bei 211° schmelzen. Wird sie für sich oder mit Glaspulver oder mit Kalk gemengt destillirt, so spaltet sich Kohlensäure ab, und es entsteht das bei 102° schmelzende Ortho-phenylendiamin. Salpetrige Säure liefert eine Verbindung: $C_7H_5N_3O_2$ (§. 2183).

---

[1]) Berl. Ber. (1869) 2, 434; (1872) 5, 199; J. pr. Ch. (1872) N. F. 5, 231, 237.

[2]) Ann. Ch. (1874) 18, 57. J. pr. Ch. (1872) N. F. 5, 232, 237. Berl. Ber. (1869) 2, 434; (1872) 5, 19.

Die Salzsäureverbindung: $C_6H_3(NH_2)_2CO_2H.HCl + 1^1/_2H_2O$, krystallisirt in Nadeln, die in Wasser schwer lösliche Schwefelsäureverbindung: $[C_6H_3(NH_2)_2CO_2H]_2.H_2SO_4$, in glänzenden farblosen Blättchen.

β-Amido-uramidobenzoësäure: $C_8H_9N_3O_3 = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]\ CO.OH\\ [4]\ NH_2\\ [3]\ NH.CO.NH_2\end{array}\right.$, entsteht bei der Reduction von β-Nitro-uramidobenzoësäure (§. 2156) mit Zinn und Salzsäure. Sie bildet feine weisse, in Wasser schwer lösliche Blättchen, die sich mit Basen aber nicht mit Säuren vereinigen. Das Silbersalz ist ein weisser krystallinischer Niederschlag. Beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser geht sie unter Abspaltung von Ammoniak in eine Säure: $C_8H_6N_2O_3$, über, welche Griess β-Amidocarboxamidobenzoësäure nennt:

$$C_8H_9N_3O_3 = C_8H_6N_2O_3 + NH_3.$$

Dieselbe bildet kleine, in allen Lösungsmitteln unlösliche, weisse körnige Krystalle. Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen, schwer löslichen Nadeln und liefert mit Chlorbaryum ein in weissen Nadeln krystallisirendes Salz von der Formel: $(C_8H_5N_2O_3)_2Ba + 4H_2O$. Griess nimmt für die Säure die Constitution: $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}COOH\\ NCO\\ NH_2\end{array}\right.$ an; sie besitzt wohl wahrscheinlicher die Formel: $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}COOH\\ NH.CO\\ NH\end{array}\right>$.

β-Dibenzylen-diamidobenzoësäure: $C_{21}H_{16}N_2O_2 = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]\ CO.OH\\ [3]\ N{-}CH.C_6H_5\\ \quad\ \times\\ [4]\ N{-}CH.C_6H_5\end{array}\right.$, wurde von Ladenburg [1]) durch Oxydation von Tolubenzaldehydin (aus m-p-Diamidotoluol und Benzaldehyd §. 2004) mit Kaliumpermanganat dargestellt.

Die Base wird in Eisessig gelöst und nach und nach mit der Lösung der anderthalbfachen Menge von übermangansaurem Kalium in der 40 bis 50fachen Menge Wasser übergossen. Sobald keine Entfärbung mehr eintritt, wird filtrirt, der Niederschlag mit Ammoniak behandelt und die so gewonnene Lösung mit verdünnter Essigsäure übersättigt. Der ausfallende Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt. Die Säure ist sehr schwer in Wasser und verdünnter Essigsäure, besser in Alkohol löslich und krystallisirt daraus in weissen, bei 253°,5—254°,5 schmelzenden Prismen.

Von Alkalien und verdünnter Salzsäure wird sie leicht gelöst. Das Kalksalz: $(C_{21}H_{15}N_2O_2)_2Ca$, ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, ziemlich in Alkohol löslich und bildet Nadeln oder sechsseitige Prismen. Das Silbersalz: $C_{21}H_{15}N_2O_2Ag$, fällt auf Zusatz von Höllensteinlösung zu der Lösung des Kalisalzes in Flocken aus.

2148. γ-Diamidobenzoësäure [2]): $C_7H_8N_2O_2 = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]\ CO.OH\\ [2]\ NH_2\\ [3]\ NH_2\end{array}\right.$, bildet sich nach Griess bei gelindem Erwärmen von γ-Nitroamidobenzoësäure (§. 2157) mit Zinn und Salzsäure und krystallisirt in langen gelblichweissen Nadeln.

Bei der trocknen Destillation geht sie in Kohlensäure und o-Phenylendiamin über, salpetrige Säure erzeugt in salzsaurer Lösung eine Verbindung:

---

[1]) Berl. Ber. (1878) 11, 594, 1656.

[2]) J. pr. Ch. (1872) N. F. 5, 237. Berl. Ber. (1869) 2, 434; (1872) 5, 192.

$C_7H_5N_3O_2$ (§. 2183), Eisenchlorid einen braunrothen, kaum krystallinischen Niederschlag.

Die Schwefelsäureverbindung: $(C_7H_8N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$, bildet weisse, in Wasser sehr schwer lösliche, sechsseitige Tafeln oder Säulen.

γ-Amidocarboxamidobenzoësäure: $C_8H_6N_2O_3 = C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [3]\,NH_2\\ [4]\,N=CO\end{cases}$, oder:

$C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [3]\,NH\\ [4]\,NH.CO\end{cases}$, entsteht nach Griess bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf γ-Nitro-uramidobenzoësäure:

$$C_8H_7N_3O_5 + H_6 = C_8H_6N_2O_3 + NH_3 + 2H_2O.$$

Sie krystallisirt in weissen mikroskopischen Nadeln, welche sowohl in Wasser, als auch in Alkohol und Aether fast vollkommen unlöslich sind.

2149. δ-Diamidobenzoësäure: $C_7H_8N_2O_2 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH_2\\ [5]NH_2\end{cases}$. Diese Verbindung wurde 1856 von Voit [1]) durch Einwirkung von Schwefelammonium auf δ-Dinitrobenzoësäure dargestellt. Voit hat jedoch, wie aus späteren Untersuchungen von Boullet und Griess [2]) hervorgeht, nicht die freie Säure, sondern deren Barytsalz unter Händen gehabt. Gerdemann [3]) zeigte 1865, dass sie auch durch Reduction mit Zinn und Salzsäure aus δ-Dinitrobenzoësäure erhalten werden kann. Boullet [4]) bediente sich zur Reduction des Eisens und der Essigsäure.

Darstellung. 1) Man sättigt eine Lösung von δ-Dinitrobenzoësäure (§. 2118) in überschüssigem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff, dampft ein, bis der Geruch nach Schwefelammonium verschwunden ist, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel ab und übersättigt das Filtrat schwach mit Essigsäure. Der hierbei ausgeschiedene gelbliche Krystallbrei wird nach dem Auswaschen durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wenn nöthig, unter Zusatz von Thierkohle gereinigt (Griess). 2) Wendet man Zinn und Salzsäure als Reductionsmittel an, so wird wie gewöhnlich verfahren, das Zinn nach beendigter Reaction mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, und die vom Schwefelzinn befreite Lösung eingedampft. Damit letztere nicht durch Oxydation gebräunt wird, ist es zweckmässig, der eindampfenden Flüssigkeit von Zeit zu Zeit Krystalle von Natriumdisulfit zuzusetzen, oder durch dieselbe einen Strom von Schwefelwasserstoff während des Eindampfens zu leiten. Sobald die Concentration bis zur beginnenden Krystallbildung fortgeschritten ist, wird mit Ammoniak neutralisirt, die Diamidobenzoësäure durch Essigsäure abgeschieden und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Die δ-Diamidobenzoësäure (Di-m-amidobenzoësäure) ist sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser löslich (100 Th. Wasser von

---

[1]) Ann. Ch. (1856) **99**, 106.

[2]) Berl. Ber. (1869) **2**, 47. Ann. Ch. (1870) **154**, 325. J. pr. Ch. (1872) N. F. **5**, 243.

[3]) Zeitschr. f. Ch. (1865) N. F. **1**, 51.

[4]) Thèse de chimie prés. à la fac. des sciences de Strasbourg. Colmar 1857, 15.

8° lösen 1,1 Th. Säure) und krystallisirt in langen, zarten, fast weissen Nadeln. Von Alkohol und Aether wird sie leichter als von Wasser aufgenommen. Alle diese Lösungen sind gelblich gefärbt und zeigen eine stark saure Reaction auf Pflanzenfarben. Der Geschmack der Säure ist schwach säuerlich (nach Boullet sehr süss). In wässriger Lösung aufbewahrt zersetzt sie sich allmählich unter Bildung grünlicher Flocken. Sie schmilzt gegen 240°, bei höherer Temperatur erleidet sie Verkohlung unter Ammoniakentwicklung. Wird sie mit Baryt erhitzt, so bildet sich nach Wurster und Ambühl[1]) Kohlensäure und m-Phenylendiamin (Schmp. 63°). Beim Erhitzen mit Harnstoff liefert sie nach Griess eine Uramidosäure: $C_9H_{10}N_4O_4$, und Ammoniak. Jodmethyl und Kali erzeugen in methylalkoholischer Lösung eine hexamethylirte Diamidobenzoësäure. Brom verwandelt sie in eine Tribrom-diamidobenzoësäure. Ueber das Verhalten zu salpetriger Säure vergl. §. 2183.

Die δ-Diamidobenzoësäure hat, wie ihre Isomeren, die Eigenschaft sich mit Säuren und Basen zu verbinden (Griess[2]).

Gegen Säuren verhält sie sich wie eine zweisäurige Base. Die Schwefelsäure-δ-Diamidobenzoësäure: $[C_6H_3.(NH_2)_2.CO_2H]_2.H_2SO_4$, ist schwierig in kaltem (in 95 Th. bei 11°) und selbst in kochendem Wasser, noch schwerer in Alkohol löslich und bildet weisse Nadeln oder Prismen, die frei von Krystallwasser sind. Die Salzsäureverbindung: $C_6H_3.(NH_2)_2.CO_2H.2HCl$, löst sich leicht schon in kaltem Wasser, in Alkohol, auch in Aether, schwer hingegen in Salzsäure und liefert mit Platinchlorid und mit Zinnchlorür[3]) Doppelsalze. Die Salpetersäureverbindung ist schwer in Alkohol und kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in langen schmalen, meistens röthlich gefärbten Blättchen. Die Essigsäureverbindung bildet braune Nadeln. Die Oxalsäureverbindung scheidet sich beim Erkalten in kleinen weissen, gut ausgebildeten, rhombischen Prismen aus, wenn man eine heisse wässrige Lösung der freien Säure mit Oxalsäurelösung versetzt. Sie ist auch in heissem Wasser nur schwer löslich.

Gegen Basen verhält sich die δ-Diamidobenzoësäure wie eine ziemlich starke organische Säure; sie besitzt die Fähigkeit die kohlensauren Salze zu zersetzen.

Das Barytsalz: $[C_6H_3(NH_2)_2CO_2]_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, durch Digeriren einer wässerigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt und durch Zusatz von Alkohol zu der Lösung in Krystallen gewonnen, bildet weissliche oder honiggelbe Säulen, die sehr leicht schon in kaltem Wasser, schwer in kochendem Alkohol löslich sind, von Aether jedoch fast nicht aufgenommen werden. Das Bleisalz fällt auf Zusatz von neutralem essigsaurem Blei zu der Lösung des Barytsalzes als ein weisser flockiger Niederschlag aus, der sich nach kurzer Zeit in schmale Blättchen verwandelt. Das Silbersalz: $C_6H_3(NH_2)_2CO_2.Ag + 2H_2O$, ist ein weisser, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag. Ausserdem sind das Kalksalz, das Strontiansalz und das in Wasser unlösliche Kupfersalz dargestellt (Griess, Boullet).

δ-Diamidobenzamid[4]): $C_7H_9N_3O = C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO.NH_2\\[3]\,NH_2\\[5]\,NH_2\end{cases}$, entsteht bei der

[1]) Berl. Ber. (1874) 7, 213.

[2]) Ann. Ch. (1870) **154**, 329.

[3]) Gerdemann, Zeitschr. f. Ch. (1865) N. F. **1**, 51.

[4]) Muretow, Zeitschr. f. Ch. (1870) N. F. **6**, 642.

Einwirkung von Schwefelammonium auf δ-Dinitrobenzamid und krystallisirt in grossen vierseitigen, bräunlichgelben Krystallnadeln, welche wenig in kaltem Wasser, sehr leicht in heissem löslich sind, und deren wässrige Lösung sich an der Luft bräunt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht es in ein δ-Diacetyl-diamidobenzamid: $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]\ CO.NH_2\\ [3]\ NH.C_2H_3O\\ [5]\ NH.C_2H_3O\end{array}\right.$, über, welches mit 2 Mol. Wasser in langen dünnen farblosen Nadeln krystallisirt, die wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich sind. Sein Krystallwasser verliert es bei 100° und schmilzt bei 265°.

Das δ-Diamidobenzamid ist eine Base und verbindet sich mit Säuren. Das salzsaure δ-Diamidobenzamid: $C_7H_9N_3O.2HCl$, scheidet sich aus seiner wässerigen Lösung bei Zusatz von rauchender Salzsäure in Nadeln aus. Das Pikrat ist bei gewöhnlicher Temperatur in 735 Th. Wasser löslich und bildet kleine gelbe Nadeln (Muretow).

Eine hexamethylirte δ-Diamidobenzoësäure entsteht nach Griess [1]) bei der Einwirkung von 6 Mol. Jodmethyl und Kali auf 1 Mol. Säure in Methylalkohol und bildet aus dem Jodhydrat mit Silberoxyd in Freiheit gesetzt eine hygroskopische Krystallmasse, welche Kohlensäure anzieht, sich schlüpfrig anfühlt und Metalloxyde aus den Lösungen ausfällt. Sie besitzt keine sauren Eigenschaften mehr, sondern ist eine starke Base. Das Jodhydrat nach Griess: $C_7H_2(CH_3)_6N_2O_2.2HJ + H_2O$, ist leicht in heissem Wasser, weniger in kaltem Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt in sechsseitigen Tafeln oder Blättchen. Mit Jod in Jodkalium liefert es ein in braunen Nadeln krystallisirendes Hyperjodid.

Das Chlorhydrat, nach Griess: $C_7H_2(CH_3)_6N_2O_2.2HCl + 4H_2O$, ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich und bildet sechsseitige Blättchen. Mit Platinchlorid liefert es ein in sternförmigen Blättchen mit 1 Mol. H_2O krystallisirendes Doppelsalz. Das Carbonat reagirt stark alkalisch, ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Es besitzt die Zusammensetzung: $C_7H_2(CH_3)_6N_2O_2.CH_2O_3 + 3H_2O$.

Nach Brühl [2]) kommt dieser sechsfach methylirten δ-Diamidobenzoësäure nicht die Formel: $C_7H_2(CH_3)_6N_2O_2 = C_6H_2\left\{\begin{array}{l}-CO.O\\ -N\equiv(CH_3)_3\\ =N\equiv(CH_3)_3\end{array}\right.$, zu; die Säure gehört vielmehr in die Klasse der sog. Ammoniumhydroxydverbindungen, und die Krystallwassermoleciile der oben angeführten Salze gehören mithin in die Constitutionsformel hinein. Es bildet sich nach Brühl bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Diamidobenzoësäure zuerst das Jodid einer Hexamethyl-diamidobenzoësäure:

$$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\ (NH_2)_2\end{array}\right. + 6CH_3J = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\ N(CH_3)_2.CH_3J\\ N(CH_3)_2.CH_3J\end{array}\right. + 4JH.$$

Hieraus entsteht mit Silberoxyd unter Bildung von Jodsilber und Abspaltung eines Mol. Wasser die von Griess erhaltene Säure: $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CO.O\\ N(CH_3)_2.CH_3\\ N(CH_3)_2.CH_3.OH\end{array}\right.$.

Di-m-uramidobenzoësäure: $C_9H_{10}N_4O_4 = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]\ CO.OH\\ [3]\ NH.CO.NH_2\\ [5]\ NH.CO.NH_2\end{array}\right.$, bildet

[1]) Berl. Ber. (1874) 7, 39.
[2]) Ibid. (1875) 8, 485.

sich nach Griess [1]) beim Erhitzen von δ-Diamidobenzoësäure mit Harnstoff und scheidet sich bei Zusatz von Salzsäure zu der heissen ammoniakalischen Lösung in kleinen, weissen, körnigen Krystallen ab, welche schwer in Wasser und Alkohol löslich sind.

Das in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Barytsalz krystallisirt in Warzen.

ε- und ζ-Diamidobenzoësäure werden sich wohl aus β- und γ-Dinitrobenzoësäure mit Schwefelammonium erhalten lassen.

Ausser den bisher bekannten Diamidobenzoësäuren und deren Abkömmlingen sind noch einige Substanzen dargestellt worden, welche sich von Diamidobenzoësäuren unbekannter oder nur theilweise bekannter Constitution ableiten.

Eine Amidodiäthyl-m-amidobenzoësäure: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]\ CO.OH \\ [3]\ N.(C_2H_5)_2 \\ [?]\ NH_2\end{matrix}\right.$, erhielt Griess [2]) neben Anilin bei der Reduction von Benzolazo-diäthyl-m-amidobenzoësäure (§. 2167) mit Zinn und Salzsäure. Ausserdem stellte er denselben Körper durch Nitriren von Diäthyl-m-amidobenzoësäure und nachherige Reduction der entstandenen Nitroverbindung dar. Die Säure ist schwer in Alkohol löslich und krystallisirt daraus in grau gefärbten Nadeln oder Prismen.

Das Kalisalz einer Dicarboxylphenylen-parabansäure:
$$\begin{matrix} C_6H_4<^{CO.OH}_{N-CO} \\ CO<\ \ \ \ \ | \\ \ \ \ \ >N-CO \\ C_6H_4<CO.OH \end{matrix}$$
, wird nach Landgrebe [3]) durch Oxydation von Ditolylparabansäure [4]):
$$\begin{matrix} C_6H_4<^{CH_3}_{N-CO} \\ CO<\ \ \ \ \ | \\ \ \ \ \ >N-CO \\ C_6H_4<CH_3 \end{matrix}$$
, mit etwa der doppelten Menge Kaliumpermanganat (in 100 Th. Wasser gelöst) bei 50—60° erhalten. Es ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich und liefert mit den meisten Metallsalzen Niederschläge.

Das Barytsalz, Kalksalz, Bleisalz und Silbersalz sind weisse Niederschläge, das Eisensalz ist ein gelber, das Kupfersalz ein grüner Niederschlag. Das Barytsalz krystallisirt aus Wasser, in welchem es sehr schwer löslich ist, in farblosen Blättchen.

Bei dem Versuch mit Schwefelwasserstoff die freie Säure aus dem Bleisalz in Freiheit zu setzen entstand zwar eine Säure, die aus Wasser in farblosen, bei 158—159° schmelzenden Nadeln krystallisirte, dieselbe zeigte jedoch nicht die erwartete Zusammensetzung. Sie ist vielleicht schwefelhaltig.

Witt [5]) stellte aus dem von ihm entdeckten sogenannten Toluylenblau:

---

[1]) Berl. Ber. (1869) 2, 47.
[2]) Ibid. (1877) 10, 527.
[3]) Ibid. (1878) 11, 978.
[4]) Ibid. (1877) 10, 1590.
[5]) Ibid. (1879) 12, 937.

$C_6H_3\begin{cases} CH = N.C_6H_4N<^{CH_3}_{CH_3} \\ NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$, (welches aus m-Toluylendiamin und Nitrosodimethylanilin oder Dimethyl-p-phenylendiamin und Oxydationsmitteln entsteht), zwei neue basische Farbstoffe dar, die er als Toluylenroth: $C_{15}H_{16}N_4$ und Toluylenviolett: $C_{14}H_{14}N_4$ bezeichnete. Diese bisher nur ungenügend untersuchten Substanzen betrachtete Witt als Benzenylderivate einer Diamidobenzoësäure:

$$C_6H_3\begin{cases} C \equiv N.C_6H_4.N\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} \\ NH> \\ NH_2 \end{cases}, \quad C_6H_3\begin{cases} C \equiv N.C_6H_3\begin{cases} NH_2 \\ CH_3 \end{cases} \\ NH> \\ NH_2 \end{cases}$$

(Toluylenroth) (Toluylenviolett).

Triamidobenzoësäure. 2150.

Eine Triamidobenzoësäure[1]): $C_7H_9N_3O_2 = C_6H_2\begin{cases} [1]\,CO.OH \\ [3]\,NH_2 \\ [4]\,NH_2 \\ [5]\,NH_2 \end{cases}$, wurde 1872 durch Reduction der Dinitro-paramidobenzoësäure (Chrysanissäure) mit Zinn und Salzsäure von H. Salkowski dargestellt.

Aus der mit Wasser verdünnten Lösung des Reactionsproductes wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt und das eingedampfte Filtrat mit überschüssigem, essigsaurem Natrium versetzt. Hierdurch scheidet sich die Säure in Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden.

Die Triamidobenzoësäure löst sich wenig in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, leicht hingegen in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in feinen glänzenden, fast farblosen, gewöhnlich aber hell chocoladefarbenen Nadeln, die noch ½ Mol. Krystallwasser enthalten. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Ihr Schmelzpunkt lässt sich nicht genau bestimmen, da die Säure sich beim Erhitzen schwärzt und in Triamidobenzol (Schmp. 103°, Sdp. 330°) und Kohlensäure zersetzt. Diese Zersetzung erfolgt am besten, wenn man die Säure mit dem 8—10fachen Gewicht Glaspulver gemengt destillirt. Auch das Kalksalz und das Zinksalz der Säure liefern bei der Destillation Triamidobenzol. Die Säure löst sich in conc. Schwefelsäure mit bräunlicher Farbe und wird in dieser Lösung durch geringe Mengen Salpetersäure vorübergehend blaugrün, dann dunkelblau gefärbt. Eisenchlorid ruft in der wässrigen Lösung der Säure einen violettbraunen, beim Trocknen schwarzen Niederschlag hervor. Schwefelsaures Kupfer bewirkt einen grünen Niederschlag, Silbernitrat und Quecksilberchlorid geben weisse Niederschläge, welche beim Kochen dunkel werden. Dunkelfärbung tritt auch beim Kochen der Säure mit Quecksilberoxyd, aber nicht mit Bleioxyd ein.

Die Triamidobenzoësäure verbindet sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen. Als Base ist sie zweisäurig.

Die Salzsäureverbindung: $C_6H_2(NH_2)_3CO_2H.2HCl$, bildet in Wasser und

---

[1]) H. Salkowski, Ann. Ch. (1872) **163**, 12.

Alkohol lösliche Nadeln, die in Salzsäure wenig löslich sind. Die wässrige Lösung zersetzt sich allmählich an der Luft unter Abscheidung eines braunen Niederschlages und liefert mit Eisenchlorid eine bräunlich violette, mit salpetrigsaurem Kalium eine ziegelrothe, mit Platinchlorid eine schwarze Fällung. Sie geht mit Zinnchlorür eine Doppelverbindung: $C_6H_2(NH_2)_3CO_2H.2HCl + 2SnCl_2 + 3^1/_2H_2O$, ein. Das Sulfat krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in Tafeln, die wenig in Wasser und Alkohol löslich sind. Das Nitrat bildet wasserfreie, in Wasser lösliche Täfelchen, die von conc. Schwefelsäure mit anfangs gelbbrauner, dann grüner, endlich schön dunkelblauer Farbe gelöst werden. Das Oxalat krystallisirt in Nadeln.

Das Kalksalz: $[C_6H_2(NH_2)_3CO_2]_2Ca$, aus kohlensaurem Kalk und der Säure erhalten, bildet braune, harte, krystallinische Krusten. Das Zinksalz: $[C_6H_2(NH_2)_3CO_2]_2Zn + 6H_2O$, erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und basisch-kohlensaurem Zink, krystallisirt in harten glänzenden hellbraunen Krystallen. Das Bleisalz entsteht, wenn eine heisse concentrirte Lösung der Säure mit Bleiacetat versetzt wird, und krystallisirt in mikroskopischen Prismen, die, einmal ausgeschieden, in Wasser unlöslich sind.

2151. Amidochlorbenzoësäuren.

Die Amidochlorbenzoësäuren sind durch Reduction der entsprechenden Nitrochlorbenzoësäuren erhalten worden.

α-Amidochlorbenzoësäure: $C_7H_6ClNO_2 = C_6H_3 \begin{cases} [1]CO.OH \\ [2]Cl \\ [5]NH_2 \end{cases}$, wurde von Hübner und Biedermann[1]) aus α-Nitrochlorbenzoësäure (Schmp. 164° bis 165°) mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Sie bildet leicht lösliche, bei 212° schmelzende Nadeln. Durch Natriumamalgam wird sie in Metamidobenzoësäure übergeführt. Das Kupfersalz ist ein grüner Niederschlag.

β-Amidochlorbenzoësäure: $C_7H_6ClNO_2 = C_6H_3 \begin{cases} [1]CO.OH \\ [3]Cl \\ [6]NH_2 \end{cases}$, entsteht nach Cunze und Hübner[2]) bei der Reduction von β-Nitrochlorbenzoësäure (Schmp. 136°) mit Schwefelammonium. Sie ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in gelben warzenförmigen Krystallen, die bei 148° schmelzen und sublimirt in Nadeln. Mit Schwefelsäure geht sie in eine Sulfosäure über, deren Barytsalz in Warzen krystallisirt. Salpetrige Säure liefert in Alkohol eine chlorirte Diazoamidobenzoësäure, in Wasser eine bei 172°,5 schmelzende Chlorsalicylsäure, die auch direct aus Salicylsäure erhalten wird, wenn man die letztere in Schwefelkohlenstoff mit Chlor behandelt.

Die β-Amidochlorbenzoësäure ist im Verhältniss zu Basen eine stärkere Säure als die Amidobenzoësäuren.

Das Kalisalz krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in Warzen. Das Kalksalz und das mit $2^1/_2$ Mol. H_2O krystallisirende Baryumsalz sind schwer

---

[1]) Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 410; Ann. Ch. (1868) **147**, 264.

[2]) Ibid. (1865) **135**, 111.

löslich. Das Blei-, Kupfer- und Silbersalz bilden schwer lösliche, krystallinische Niederschläge.

Der Aethyläther: $C_6H_3.NH_2.Cl.CO_2.C_2H_5$, ist ein langsam krystallisirendes Oel, welches bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf die entsprechende Nitroverbindung entsteht. Er liefert in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure einen blassgelben krystallinischen Niederschlag, vielleicht Diazoamido-chlorbenzoësäureäther.

Die der γ-Nitrochlorbenzoësäure entsprechende Amidosäure ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden.

δ-Amidochlorbenzoësäure: $C_7H_6ClNO_2 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]NH_2\\ [5]Cl\end{cases}$, welche nach Grube[1]) aus der bei 147° schmelzenden Nitrochlorbenzoësaure (δ-) entsteht, geht mit salpetriger Säure in Meta-chlorbenzoësäure über. Sie bildet lange, bei 215—216° schmelzende Nadeln.

ε-Amidochlorbenzoësäure: $C_7H_6ClNO_2 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH_2\\ [4]Cl\end{cases}$, aus ε-Nitrochlorbenzoësäure mit Zinn und Salzsäure, krystallisirt nach Hübner und Biedermann[2]) in kurzen farblosen, bei 212° schmelzenden Nadeln, die schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich sind. Mit Natriumamalgam geht sie in Metamidobenzoësäure über.

Das Natron und Barytsalz sind sehr leicht löslich, das Bleisalz bildet lange Nadeln, das lebhaft grüne Kupfersalz ist in Wasser schwer löslich.

Amido-α-trichlorbenzoësäure[3]): $C_6H.Cl_3NH_2.COOH$, aus der entsprechenden Nitroverbindung erhalten, bildet feine, bei 210° schmelzende Nadeln, die sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösen.

Sie verbindet sich mit Alkalien, aber nicht mit Säuren (Beilstein und Kuhlberg). Das Barytsalz krystallisirt in flachen Säulen, die in Wasser ziemlich löslich sind.

Amidobrombenzoësäuren. 2152.

Aus den bis jetzt bekannten 4 Nitrobrombenzoësäuren sind durch Reduction 4 entsprechende Amidobrombenzoësäuren dargestellt.

α-Amidobrombenzoësäure[4]): $C_7H_6BrNO_2 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]Br\\ [5]NH_2\end{cases}$, aus α-Nitrobrombenzoësäure (§. 2131), bildet breite, bei 180° schmelzende Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

---

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1703.
[2]) Ann. Ch. (1868) **147**, 257. Biedermann, Inaug.-Dissert., Göttingen 1868.
[3]) Ann. Ch. (1869) **152**, 240.
[4]) Burghard, Berl. Ber. (1875) **8**, 560. Smith, ibid. (1877) **10**, 1706.

β- und *γ*-Amidobrombenzoësäure[1]) entstehen durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen (§. 2131) am besten mit Zinn und Salzsäure. Beide Säuren gehen beim Behandeln mit Wasserstoff in statu nascendi (Natriumamalgam oder Zinn und Salzsäure) in Ortho-amidobenzoësäure über, welche daher auch öfter schon in dem Reactionsproduct der Nitrobrombenzoësäuren (*β*- und *γ*-) mit Zinn und Salzsäure enthalten ist.

Andere Reductionsmittel als Zinn und Salzsäure sind zu der Darstellung der *β*- und *γ*-Amidobrombenzoësäure aus den entsprechenden Nitrobrombenzoësäuren wenig geeignet, da Natriumamalgam oder Zink und Schwefelsäure in alkoholischer Lösung Azoverbindungen erzeugen. Mit Schwefelammonium entsteht aus *β*-Bromnitrobenzoësäure das Ammoniaksalz einer bromfreien Säure, die wahrscheinlich die Formel: $C_6H_3.NH_2.SH.COOH$, besitzt.

β-Amidobrombenzoësäure: $C_7H_6BrNO_2 = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]CO.OH\\ [4]NH_2\\ [3]Br\end{array}\right.$, bildet lange farblose, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln, die bei 208° schmelzen und unzersetzt flüchtig sind.

Das Barytsalz krystallisirt mit 4 Mol. Wasser in kleinen, leicht löslichen Nadeln. Das Bleisalz und Silbersalz bilden weisse, das Kupfersalz hellblaue, in Wasser unlösliche Niederschläge.

γ-Amidobrombenzoësäure: $C_7H_6BrNO_2 = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]CO.OH\\ [2]NH_2\\ [3]Br\end{array}\right.$, ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in Nadeln, die bei 171—172° schmelzen. Mit salpetriger Säure entsteht die bei 219—220° schmelzende Bromsalicylsäure.

Sie bildet ein Barytsalz, das mit 1 Mol. Krystallwasser in leicht löslichen Nadeln anschiesst. Auch das Bleisalz und Silbersalz sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren in Nadeln. Das Kupfersalz ist ein blassblauer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

δ-Amidobrombenzoësäure (Metamido-para-brombenzoësäure[2]): $C_7H_6BrNO_2 = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]CO.OH\\ [3]NH_2\\ [4]Br\end{array}\right.$, krystallisirt aus Wasser in bei 220—221° schmelzenden Nadeln. Wird sie in Eisessig gelöst, mit Bromwasserstoffsäure versetzt und mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht *α*-Dibrombenzoësäure. Mit Natriumamalgam und Wasser liefert sie nach Raveill[3]) m-Amidobenzoësäure.

Mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure bildet sie durch Wasser leicht zersetzliche Verbindungen, die in Nadeln krystallisiren. Das Kupfersalz ist ein grüner, das Bleisalz ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

---

[1]) Hübner und Mecker, Zeitschr. f. Ch. (1867) N. F. 3, 564. Hübner, Ohly und Philipp, Ann. Ch. (1867) 143, 241. Hübner und Petermann, ibid. (1869) 149, 133.
[2]) Burghard, Berl. Ber. (1875) 8, 558.
[3]) Raveill, ibid. (1877) 10, 1707.

Amido-dibrombenzoësäuren.

o-Amido-α-dibrombenzoësäure: $C_7H_5Br_2NO_2 = C_6H_2\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]NH_2\\ [3]Br\\ [4]Br\end{cases}$,

oder: $C_6H_2\begin{cases}[1]CO.OH\\ [6]NH_2\\ [5]Br\\ [4]Br\end{cases}$, entsteht nach Hübner und Angertein [1]) und E. F. Smith [2]) bei der Reduction der bei 162° schmelzenden Ortho-nitro-para-brom-meta-brombenzoësäure (§. 2131) und bildet farblose, bei 225° schmelzende Nadeln. Sie verbindet sich nicht mit Säuren. Durch Natriumamalgam wird sie in Anthranilsäure verwandelt. Salpetrige Säure führt sie in Dibrom-salicylsäure (Schmp. 218°) über. Wird die Amidogruppe nach der Griess'schen Reaction durch Brom ersetzt, so entsteht die bei 195° schmelzende β-Tribrombenzoësäure.

p-Amido-γ-dibrombenzoësäure: $C_7H_5Br_2NO_2 = C_6H_2\begin{cases}[1]CO.OH\\ [4]NH_2\\ [3]Br\\ [5]Br\end{cases}$,

wird nach Beilstein und Geitner [3]) neben Tribromanilin: $C_6H_2\begin{cases}[1]NH_2\\ [2]Br\\ [4]Br\\ [6]Br\end{cases}$, erhalten, wenn eine wässrige Lösung von Para-amidobenzoësäure so lange mit Bromwasser versetzt wird, bis die Flüssigkeit durch überschüssiges Brom gelb gefärbt ist. Durch Behandeln des entstandenen Niederschlages mit Ammoniak bleibt das Tribromanilin zurück, während die Säure in Lösung geht und durch Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann.

Die Säure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und zersetzt sich beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt. Natriumamalgam führt die Säure in Para-amidobenzoësäure über, salpetrige Säure in γ-Dibrombenzoësäure (Schmp. 209°). Wird sie mit Brom und Wasser erhitzt, so entsteht Bromanil.

Die Säure verbindet sich nicht mit Säuren, sondern nur mit Basen und liefert gut krystallisirbare Salze. Das Natriumsalz: $C_6H_2Br_2(NH_2)CO_2Na + 5H_2O$, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, die an der Luft verwittern. Das Ammoniumsalz bildet garbenförmig vereinigte Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Baryumsalz krystallisirt mit 4, das Calciumsalz mit 5 Mol. Krystallwasser.

Metamido-γ-tribrombenzoësäure: $C_7H_4Br_3NO_2 = C_6H\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH_2\\ [2,4,6]Br_3\end{cases}$,

---

[1]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. 5, 514; ibid. (1871) N. F. 7, 65.

[2]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1706; vergl. auch Greiff, ibid. (1880) **13**, 288 und §. 1983.

[3]) Ann. Ch. (1866) **139**, 1.

entsteht nach Beilstein und Geitner[1]) neben Tribromanilin aus Metamidobenzoësäure und Bromwasser, nach Burghard[2]), wie es scheint, auch auf dieselbe Weise aus δ-Amido-brombenzoësäure. Die Säure ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich und bildet glänzende, bei 170°,5 schmelzende Nadeln. Bei der trocknen Destillation liefert sie Kohlensäure und Tribromanilin. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser geht sie in Bromanil über. Nach Vollbrecht[3]) liefert sie mit salpetriger Säure β-Tribrombenzoësäure. Beim Eintragen in rauchende Salpetersäure wird sie in salpetersaure Tribrom-meta-diazobenzoësäure verwandelt.

Das Natriumsalz krystallisirt mit 4 Mol. Krystallwasser in Tafeln. Das Baryumsalz: $(C_6HBr_3NH_2COO)_2Ba + 6H_2O$, ist sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirt in glänzenden Blättchen.

Tribrom-δ-diamidobenzoësäure[4]): $C_6\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]Br\\ [3]NH_2\\ [4]Br\\ [5]NH_2\\ [6]Br\end{cases}$. Diese Verbindung entsteht als ein grauweisser, krystallinischer Niederschlag, wenn man die wässrigen Lösungen der δ-Diamidobenzoësäure oder ihrer Salze mit überschüssigem Bromwasser versetzt und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Sie ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt in langen weissen Nadeln. Sie verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren.

Das Silbersalz: $C_6Br_3(NH_2)_2.CO_2Ag$, ist ein weisslicher, kaum krystallinischer Niederschlag.

2153. Amido-jodbenzoësäuren[5]).

α-Ortho-amido-meta-jodbenzoësäure: $C_7H_6JNO_2$, entsteht durch Reduction der aus Meta-jodbenzoësäure erhaltenen, bei 235° schmelzenden α-Nitro-jodbenzoësäure. Sie bildet dunkelbraune, in Wasser leicht lösliche, bei 137° schmelzende Krystalle. Mit Natriumamalgam geht sie in Ortho-amidobenzoësäure über (Grothe).

Die Salzsäureverbindung krystallisirt in Nadeln. Das Baryumsalz bildet rechtwinklige Tafeln; es enthält 1 Mol. H_2O. Die Salze des Bleis, Silbers, Quecksilbers und Kupfers sind unlösliche Niederschläge.

β-Ortho-amido-meta-jodbenzoësäure: $C_7H_6JNO_2$, schmilzt bei 209° unter Zersetzung. Die Säuresalze sind unbeständig. Bei der Reduction geht sie in Ortho-amidobenzoësäure über.

[1]) Ann. Ch. (1866) **139**, 6.
[2]) Inaug.-Dissert., Cannstatt 1875, 21.
[3]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1708.
[4]) Griess, Ann. Ch. (1870) **154**, 332.
[5]) Grothe, J. pr. Ch. (1878) N. F. **18**, 326; vergl. Cunze und Hübner, Ann. Ch. (1865) **135**, 111. Benedikt, Berl. Ber. (1875) **8**, 384.

Das Baryumsalz bildet wasserfreie Blättchen, das Calciumsalz Nadeln, die 2 Mol. H_2O enthalten. Die Salze des Bleis, Silbers, Kupfers und Quecksilbers sind wie die α-Salze unlöslich.

Dijod-metamidobenzoësäure: $C_7H_5J_2NO_2$, entsteht nach Benedikt neben wenig Dijod-azobenzoësäure (§. 2174) beim Behandeln von 1 Mol. Metamidobenzoësäure mit 2 Mol. Jod und Quecksilberoxyd in Alkohol und bildet lange farblose Nadeln, welche unlöslich in Wasser sind und sich schwer in Benzol, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien lösen. Beim Schmelzen zersetzt sie sich.

Das Kaliumsalz: $C_7H_4J_2NO_2K$, bildet lange seideglänzende Nadeln.

Ein Gemenge von Di- und Trijod-m-amidobenzoësäure entsteht nach Michael und Norton [1]) bei der Einwirkung von Chlorjod auf eine salzsaure Lösung von m-Amidobenzoësäure.

Dijod-p-amidobenzoësäure: $C_7H_5J_2NO_2 = C_6H_2\begin{cases}[1]CO.OH \\ [4]NH_2 \\ [?]J_2\end{cases}$. Diese Verbindung bildet sich nach Michael und Norton [2]) bei der Einwirkung von 2 Mol. Chlorjod auf 1 Mol. Para-amidobenzoësäure, welche in einem grossen Ueberschuss von Salzsäure gelöst ist. Nach mehrstündigem Stehen wird das Reactionsproduct in viel Wasser gelöst, und die nach einiger Zeit abgeschiedenen Krystalle durch öfteres Ueberführen in das Ammoniaksalz und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt.

Die Dijod-p-amidobenzoësäure löst sich nicht in Wasser, Alkohol und Eisessig, wenig in Essigäther, leichter in Nitrobenzol und bildet weisse, über 300° schmelzende Blättchen. Sie verbindet sich nicht mit Säuren, aber mit Alkalien zu Salzen.

Das Ammoniaksalz, das Kalisalz und das Natronsalz sind in Wasser löslich und krystallisiren (letzteres mit 5 Mol. Krystallwasser) in weissen Nadeln. Das in kaltem Wasser fast unlösliche, in heissem Wasser leichter lösliche Barytsalz krystallisirt mit 4 Mol. Krystallwasser in farblosen Nadeln. Das Silbersalz ist kaum in Wasser und Alkohol löslich und bildet einen lichtbeständigen flockigen Niederschlag.

Nitro-amidobenzoësäuren. 2154.

Der Theorie nach sind 10 Mononitro-monoamidobenzoësäuren möglich; hiervon sind bis jetzt 7 Modificationen dargestellt worden.

Wie später (§. 2164) noch genauer angegeben ist, entstehen beim Nitriren mit kalter, rauchender, von salpetriger Säure freier Salpetersäure aus

o-Uramidobenzoësäure: eine
m-Uramidobenzoësäure: drei } Dinitro-uramidobenzoësäuren,
p-Uramidobenzoësäure: eine

welche von einander verschieden sind.

[1]) Americ. Ch. J. (1879) 1, 265.

[2]) Americ. Ch. J. (1879) 1, 264. Jahresb. 1878, 451.

Hiervon liefert jede beim Kochen mit Wasser eine Nitro-amidobenzoësäure. Diese 5 von einander verschiedenen, isomeren Säuren sind im Folgenden als α-, β-, γ-, δ- und ε-Nitro-amidobenzoësäure beschrieben. Von diesen entsteht die δ-Säure aus der p-Uramidobenzoësäure, die ε-Säure aus der o-Uramidobenzoësäure.

Um die α-, β- und γ-Säuren rein darzustellen, muss zuerst — vergl. das Nähere §. 2164 — das aus m-Uramidobenzoësäure entstehende Gemenge der 3 isomeren Dinitro-m-uramidobenzoësäuren durch Kochen mit Ammoniak in das Gemisch von 3 isomeren Nitro-m-uramidobenzoësäuren übergeführt werden. Sodann werden die 3 letzteren Säuren mit Hülfe der Barytsalze isolirt und durch Kochen mit Wasser (resp. erst nach vorhergehender Ueberführung in die entsprechenden Dinitro-m-uramidobenzoësäuren) in die Nitro-amidobenzoësäuren verwandelt.

Zwei Nitro-amidobenzoësäuren (ε- und ζ-) entstehen aus Salicylsäure. Wird die letztere in Eisessig nitrirt, so werden zwei Nitro-salicylsäuren gebildet, von denen die leichter lösliche bei 131°, die schwerer lösliche bei 228° schmilzt. Werden die Aethyläther derselben: $C_6H_3\begin{cases}CO.OC_2H_5\\O.C_2H_5\\NO_2\end{cases}$, mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, so bilden sich zwei isomere Nitro-amidobenzamide: $C_6H_3\begin{cases}CO.NH_2\\OC_2H_5\\NO_2\end{cases}$, aus denen beim Kochen mit Barytwasser zwei isomere Nitro-amidobenzoësäuren erzeugt werden. Hiervon entspricht die eine (ζ-Säure) der bei 131° schmelzenden Nitro-salicylsäure, die andere (ε-Säure) der bei 228° schmelzenden Nitro-salicylsäure und ist identisch mit der aus Ortho-uramidobenzoësäure entstehenden Nitro-amidobenzoësäure.

Eine siebente Modification der Nitro-amidobenzoësäure (η-Säure) entsteht endlich bei der Reduction von δ-Dinitrobenzoësäure (Di-meta-nitrobenzoësäure) mit Schwefelammonium.

Die drei noch fehlenden Nitro-amidobenzoësäuren werden sich wahrscheinlich ohne grosse Schwierigkeit erhalten lassen. So dürfte die γ-Dinitrobenzoësäure mit Schwefelwasserstoff zuerst in eine (1.2.6-)Nitro-amidobenzoësäure und bei weiterer Reduction in eine noch unbekannte Diamidosäure verwandelt werden. Auch die β-Dinitrosäure wird zunächst wohl (1.2)NO_2.(4)NH_2-Säure liefern, deren Acetylderivat auch bei der Oxydation von (1.2)NO_2.(4)-Acetylamidotoluol entstehen würde. Umständlicher allerdings dürfte die (1.4)NO_2.(2)NH_2-Säure zu gewinnen sein.

Ausserdem sind noch zwei Dinitro-amidobenzoësäuren und eine Nitro-diamidobenzoësäure dargestellt worden.

Die Nitro-amidobenzoësäuren besitzen nur noch schwach basische Eigenschaften und bilden mit Säuren unbeständige Verbindungen. Gegen Basen verhalten sie sich stärker sauer, als die Amidobenzoësäuren.

Mit Hülfe der von Griess entdeckten Reactionen (§. 1748) kann die Amidogruppe in den Nitro-amidobenzoësäuren durch Wasserstoff, durch Chlor, Brom oder Jod oder die Hydroxylgruppe vertreten werden.

In dem letzteren Falle entstehen Nitro-oxybenzoësäuren, deren Constitutionsformeln selbstverständlich denen der Nitro-amidosäuren entsprechend sind. In folgender Tabelle sind die bis jetzt bekannten derartigen Verbindungen zusammengestellt:

Die Carboxylgruppe ist in Stellung 1 angenommen.

Nitro-amidobenzoësäuren.				Nitro-oxybenzoësäuren.			
	NO_2	NH_2	Schmelzpunkt.		NO_2	NH_2	Schmelzpunkt.
α-	2	5	—	α-	2	5	169°
β-	4	3	—	β-	4	3	230°
γ-	2	3	—	γ-	2	3	178°
δ-	3	4	—	δ-	3	4	185°
ε-	5	2	270°	ε-	5	2	228°
ζ-	3	2	205°	ζ-	3	2	131°
η-	3	5	208°	η-	3	5	—

Mononitro-amidobenzoësäuren. 2155.

α-Nitro-amidobenzoësäure, Ortho-nitro-metamidobenzoësäure: $C_7H_6N_2O_4 = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]CO.OH\\ [6]NO_2\\ [3]NH_2\end{array}\right.$, entsteht nach Griess[1]) beim Kochen von α-Dinitro-meta-uramidobenzoësäure mit Wasser und bildet gelbe Nadeln oder Prismen, die schwer in Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol löslich sind. Beim Behandeln mit salpetriger Säure geht sie in Ortho-nitrobenzoësäure über. Wird sie mit Kalilauge gekocht, so liefert sie eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 169° schmelzende Nitro-oxybenzoësäure. Mit Zinn und Salzsäure entsteht α-Diamidobenzoësäure.

Das Barytsalz: $(C_7H_5N_2O_4)_2Ba + 3H_2O$, bildet rothgelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln, welche bei 130° alles Krystallwasser verlieren.

Die α-Nitro-uramidobenzoësäure: $C_8H_7N_3O_5 = C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]CO.OH\\ [6]NO_2\\ [3]NH.CO.NH_2\end{array}\right.$, entsteht beim Kochen von α-Dinitro-meta-uramidobenzoësäure mit Ammoniak und krystallisirt in hellgelben Nadeln, oder schmalen Blättchen, welche schwer in kaltem, etwas besser in heissem Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol löslich sind. Mit Zinn und Salzsäure geht sie in α-Amido-uramidobenzoësäure (§. 2146) über. Mit rauchender Salpetersäure entsteht α-Dinitro-uramidobenzoësäure. Die α-Nitro-uramidobenzoësäure ist einbasisch und liefert Salze, die meist schwer löslich sind.

[1]) Berl. Ber. (1869) 2, 434; (1872) 5, 192; (1878) 11, 1733. J. pr. Ch. (1872) N. F. 5, 230, 235.

2156. **β-Nitro-amidobenzoësäure, Para-nitro-metamidobenzoësäure:**

$$C_7H_6N_2O_4 = C_6H_3 \begin{cases} [1]CO.OH \\ [4]NO_2 \\ [3]NH_2 \end{cases}$$

, wurde von Griess [1]) beim Kochen von β-Dinitro-uramidobenzoësäure mit Wasser erhalten. Die Säure ist schwer in kochendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich und krystallisirt daraus in gelbrothen glänzenden Nadeln oder schmalen Blättchen. Bei gelindem Erhitzen sublimirt sie, ohne zu schmelzen, in glänzenden rhombischen Blättchen. Durch salpetrige Säure wird sie in Para-nitrobenzoësäure verwandelt. Beim Kochen mit Kalilauge liefert sie eine bei 230° schmelzende Nitro-oxybenzoësäure. Zinn und Salzsäure reducirt sie zu β-Diamidobenzoësäure.

Das Barytsalz: $(C_7H_5N_2O_4)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in grossen gelbrothen Prismen, die schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind und gegen 190° das Krystallwasser verlieren.

Die β-Nitro-uramidobenzoësäure: $C_8H_7N_3O_5 = C_6H_3 \begin{cases} [1]CO.OH \\ [4]NO_2 \\ [3]NH.CO.NH_2 \end{cases}$, welche beim Kochen von β-Dinitro-uramidobenzoësäure mit Ammoniak erhalten wird, ist sehr schwer in kaltem, besser in heissem Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol löslich und krystallisirt, wie ihr Barytsalz, in feinen hellgelben Nadeln. Wird sie mit Zinn und Salzsäure reducirt, so entsteht β-Amido-uramidobenzoësäure. Rauchende Salpetersäure bildet β-Dinitro-uramidobenzoësäure. Sie verhält sich gegen Basen wie eine einbasische Säure.

2157. **γ-Nitro-amidobenzoësäure, Ortho-nitro-metamidobenzoësäure:**

$$C_7H_6N_2O_4 = C_6H_3 \begin{cases} [1]CO.OH \\ [2]NO_2 \\ [3]NH_2 \end{cases}$$

. Griess [2]) erhielt diese Verbindung beim Kochen von γ-Dinitro-meta-uramidobenzoësäure oder von γ-Nitro-uramidobenzoësäure mit Wasser in dicken Nadeln oder Säulen, die in Wasser, kaltem Alkohol und Aether leicht löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt sie zu einem rothbraunen Oel, das sich in höherer Temperatur unter Verpuffung zersetzt. Mit salpetriger Säure geht die Säure in Ortho-nitrobenzoësäure, beim Kochen mit Kalilauge in eine bei 178° schmelzende Nitro-oxybenzoësäure über. Zinn und Salzsäure wandeln sie in γ-Diamidobenzoësäure um.

Das Barytsalz: $(C_7H_5N_2O_4)_2Ba + 7H_2O$, bildet rothgelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

γ-Nitro-meta-uramidobenzoësäure: $C_8H_7N_3O_5 = C_6H_3 \begin{cases} [1]CO.OH \\ [2]NO_2 \\ [3]NH.CO.NH_2 \end{cases}$, entsteht beim Kochen von γ-Dinitro-uramidobenzoësäure mit Ammoniak und bildet kleine gelbe, in allen neutralen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Blättchen. Ihre Salze sind leichter löslich als die der α- und β-Verbindung. Beim Kochen mit Wasser geht die Säure in γ-Nitro-amidobenzoësäure über:

---

[1]) Berl. Ber. (1869) **2**, 434; (1872) **5**, 192. J. pr. Ch. (1872) N. F. **5**, 231, 236.

[2]) Berl. Ber. (1869) **2**, 434; (1872) **5**, 192; (1878) **11**, 1734. J. pr. Ch. (1872) N. F. **5**, 236.

$$C_8H_7N_3O_5 + H_2O = C_7H_6NO_4 + CO_2 + NH_3$$

Ebenso verhalten sich ihre Salze. Mit Salpetersäure entsteht aus ihr γ-Dinitro-uramidobenzoësäure. Wird sie mit Zinn und Salzsäure reducirt, so entsteht eine Säure: $C_8H_6N_2O_3$, die Griess als γ-Amido-carboxamidobenzoësäure bezeichnet:

$$C_8H_7N_3O_5 + 3H_2 = C_8H_6N_2O_3 + NH_3 + 2H_2O$$

δ-Nitro-amidobenzoësäure, Meta-nitro-para-amidobenzoësäure: 2158.
$C_7H_6N_2O_4 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NO_2\\ [4]NH_2\end{cases}$, wurde von H. Salkowski[1]) bei mehrstündigem Erhitzen von Nitro-anissäure (Schmp. 187°) mit Ammoniak bei 140—170° erhalten. Nach Griess[2]) entsteht sie beim Kochen von Dinitro-para-uramidobenzoësäure mit Wasser.

Sie bildet kleine gelbe, in kochendem Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche Nadeln, die bei 284° schmelzen. Salpetrige Säure verwandelt sie in eine Diazoverbindung, welche beim Kochen mit Alkohol Meta-nitrobenzoësäure liefert. Mit Zinn und Salzsäure entsteht bei der Reduction β-Diamidobenzoësäure; wird die Säure mit Kalilauge gekocht, so wird die bei 185° schmelzende Nitro-para-oxybenzoësäure erzeugt.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in gelbrothen flachen glänzenden Nadeln, die durch Wasser etwas Zersetzung erleiden und daher aus verdünntem Ammoniak krystallisirt werden müssen. Das Kalisalz: $C_7H_5N_2O_4K$, bildet orangefarbene Prismen, die noch 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Barytsalz: $(C_7H_5N_2O_4)_2Ba + 5H_2O$, ist schwer in heissem Wasser löslich und krystallisirt in rothgelben Nadeln, Blättchen oder kleinen Warzen. Das Silbersalz ist ein gelber schleimiger Niederschlag.

ε-Nitro-amidobenzoësäure, Meta-nitro-ortho-amidobenzoësäure[3]): 2159.
$C_7H_6N_2O_4 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [5]NO_2\\ [2]NH_2\end{cases}$, wurde zuerst 1875 von Hübner aus ihrem Amid (siehe unten) durch Kochen mit Barytwasser dargestellt. Rhalis gewann sie auch neben Para-nitranilin beim Erhitzen von Meta-nitro-orthobrombenzoësäure (Schmp. 179—180°, vergl. §. 2131) mit Ammoniak. Nach Griess entsteht sie beim Kochen von Dinitro-ortho-uramidobenzoësäure mit Wasser.

Die Säure ist leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether, wenig in Benzol und Chloroform löslich und krystallisirt aus Wasser in kleinen zarten, büschelförmig vereinigten oder ziemlich langen, sehr dünnen, lebhaft gelben Nadeln, die bei 270° schmelzen. Mit salpetriger Säure liefert sie Meta-nitrobenzoësäure, mit Kalilauge die bei 228° schmelzende Nitro-salicylsäure. Zinn und Salzsäure verwandeln sie in α-Diamidobenzoësäure.

---

[1]) Berl. Ber. (1872) **5**, 722. Ann. Ch. (1874) **173**, 52.

[2]) Berl. Ber. (1872) **5**, 855.

[3]) Hübner, Berl. Ber. (1875) **8**, 1219; (1877) **10**, 1698. Ann. Ch. (1879) **195**, 21. Rhalis, Ann. Ch. (1879) **198**, 112. Griess, Berl. Ber. (1878) **11**, 1730.

Die Salzsäureverbindung wird beim Lösen in starker Salzsäure erhalten und bildet lange farblose, durch Wasser zersetzliche Nadeln. Das Kalisalz: $C_7H_5N_2O_4K + 2H_2O$, das Kalksalz: $(C_7H_5N_2O_4)_2Ca + 3HO_2$, und das Barytsalz: $(C_7H_5N_2O_4)_2Ba + 3H_2O$, sind in heissem Wasser leicht löslich und krystallisiren in gelben Nadeln. Das Bleisalz: $(C_7H_5N_2O_4)_2Pb + 2H_2O$, bildet gelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

ε-Nitro-amidobenzamid: $C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO.NH_2\\ [2]\,NH_2\\ [5]\,NO_2\end{cases}$, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen des Aethyläthers der bei 228° schmelzenden Nitro-salicylsäure, welche beim Erhitzen mit Kalk Para-nitrophenol giebt, mit alkoholischem Ammoniak auf 160° und krystallisirt in kleinen, gelben, bei 140° schmelzenden Nadeln, die leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich sind und beim Kochen mit Barytwasser die Säure liefern.

2160. ζ-Nitro-amidobenzoësäure, Meta-nitro-ortho-amidobenzoësäure: $C_7H_6N_2O_4 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NO_2\\ [2]NH_2\end{cases}$, entsteht aus ihrem Amid (siehe unten) beim Kochen mit Barytwasser und bildet lange, gelbe, seideglänzende Nadeln, die bei 204° schmelzen, leicht in Alkohol und Aether, weniger in Chloroform und Benzol löslich sind (Hübner[1]). Mit salpetriger Säure liefert sie Metanitrobenzoësäure.

Die Salzsäureverbindung und die Salpetersäureverbindung bilden Nadeln. Das Kalium- und Natriumsalz sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren in rothen Nadeln. Das Baryumsalz, Calciumsalz und Strontiumsalz sind in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und krystallisiren mit je 2 Mol. Krystallwasser in Nadeln. Das Kupfersalz, Bleisalz und Silbersalz sind in Wasser unlösliche Niederschläge.

Der ζ-Nitro-amidobenzoësäure-äthyläther: $C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OC_2H_5\\ [3]NO_2\\ [2]NH_2\end{cases}$, krystallisirt in gelben Blättchen, die bei 104° schmelzen.

ζ-Nitro-amidobenzamid: $C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO.NH_2\\ [3]\,NO_2\\ [2]\,NH_2\end{cases}$, entsteht, wenn der Aethyläther der bei 131° schmelzenden Nitro-salicylsäure, welche beim Erhitzen mit Kalk Ortho-nitrophenol liefert, mit alkoholischem Ammoniak erhitzt wird und krystallisirt in gelben, bei 109° schmelzenden Blättchen.

2161. η-Nitro-amidobenzoësäure, Meta-nitro-metamidobenzoësäure[2]): $C_7H_6N_2O_4 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [5]NO_2\\ [3]NH_2\end{cases}$, wird durch Reduction von Di-meta-nitrobenzoësäure (δ-Dinitrobenzoësäure) mit Schwefelammonium erzeugt und bildet, aus Wasser krystallisirt, lange goldglänzende Nadeln; aus Eisessig wird sie in derberen Krystallen erhalten. Sie schmilzt bei 208°; salpetrige Säure ver

[1]) Berl. Ber. (1875) 8, 1217. Ann. Ch. (1879) 195, 37.
[2]) Böcker, Grube, Rollwage, Berl. Ber. (1877) 10, 1702—1704.

wandelt sie in eine Diazoverbindung, welche beim Kochen mit Alkohol Metanitrobenzoësäure liefert. Da sie nun ferner nach der Griess'schen Reaction (§. 1748) die bei 147° schmelzende Chlornitrobenzoësäure ergiebt, welche in δ-Chloramidobenzoësäure (Schmp. 215—216°) und aus dieser in Meta-chlorbenzoësäure übergeführt werden konnte, so steht in der η-Nitro-amidobenzoësäure sowohl die Nitrogruppe, als auch die Amidogruppe in der Metastellung. Bei der Reduction entsteht δ-Diamidobenzoësäure.

Wird die Säure mit Bromäthyl erhitzt, so entsteht eine äthylirte Amidonitrosäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [5]\,NO_2\\ [3]\,NH.C_2H_5\end{cases}$, die in Wasser sehr schwer löslich ist und in kleinen gelben, bei 208° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Ihr Barytsalz: $(C_6H_3.NO_2.NH.C_2H_5.CO_2)_2Ba + 4H_2O$, bildet hellrothe Nadeln.

Dinitro-amidobenzoësäuren.

2162. Dinitro-o-amidobenzoësäure, Dinitro-anthranilsäure:

$C_7H_5N_3O_6 = C_6H_2\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]NH_2\\ [3]NO_2\\ [5]NO_2\end{cases}$. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Aether der bei 173° schmelzenden Dinitro-salicylsäure: $C_6H_2\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]OH\\ [3]NO_2\\ [5]NO_2\end{cases}$, welche der Formel: $C_6H_2\begin{cases}CO.OR^I\\ OR\\ (NO_2)_2\end{cases}$, entsprechen, entstehen der Hauptsache nach die Aether der Dinitro-anthranilsäure: $C_6H_2\begin{cases}CO.OR^I\\ NH_2\\ (NO_2)_2\end{cases}$, während nur zum kleinen Theile eine Verseifung der Aether eintritt und dinitro-anthranilsaures Ammonium: $C_6H_2\begin{cases}CO.ONH_4\\ NH_2\\ (NO_2)_2\end{cases}$, gebildet wird.

Die Reaction ist von H. Salkowski[1]) mit den Methyl- und Aethyläthern der Methyl- und Aethylsalicylsäure ausgeführt worden. In allen 4 Fällen wurde stets die Gruppe OCH_3 resp. OC_2H_5 mit Leichtigkeit durch den Ammoniakrest NH_2 ersetzt. Hingegen wurde bei der Entfernung beider Radikale niemals das Amid: $C_6H_2(NO_2)_2NH_2.CONH_2$, sondern stets das Ammoniaksalz: $C_6H_2(NO_2)_2NH_2.CO_2.NH_4$, gebildet.

Die aus dem letzteren durch eine Säure abgeschiedene freie Dinitro-anthranilsäure bildet einen intensiv gefärbten Niederschlag, der schwer in Alkohol löslich ist und hieraus in goldglänzenden, bei 256° schmelzenden Schüppchen krystallisirt. Das Ammoniaksalz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser. Der

---

[1]) Ann. Ch. (1874) **173**, 40.

Methyläther (Schmp. 165°) und der Aethyläther (Schmp. 135—136°) sind schwer in Alkohol löslich und krystallisiren in Blättchen. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht die bei 175° schmelzende Dinitro-salicylsäure. Letztere besitzt die Constitution[1]: $C_6H_2\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]OH\\ [3]NO_2\\ [5]NO_2\end{cases}$, weil sie sowohl aus der bei 131° als auch aus der bei 228° schmelzenden Nitro-salicylsäure entsteht (vergl. §. 2154).

2163. Dinitro-p-amidobenzoësäure, Chrysanissäure[2]: $C_7H_5N_3O_6 = C_6H_2\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NO_2\\ [4]NH_2\\ [5]NO_2\end{cases}$. Cahours entdeckte im Jahre 1849, dass beim Lösen des aus Nitro-anissäure und rauchender Salpetersäure entstehenden Rohproductes in Ammoniak neben hierin unlöslichem Di- und Trinitroanisol (vergl. §. 1822) das Ammoniaksalz einer Säure erhalten wird, welche er ihrer schön goldgelben Farbe wegen als Chrysanissäure bezeichnete. Er gab ihr die Formel: $C_7H_5N_3O_7$, und betrachtete sie, weil sie sich wie eine einbasische Säure verhielt, als methylirte Pikrinsäure: $C_6H(CH_3)(NO_2)_3OH$. 1863 bewiesen dann Beilstein und Kellner, dass die Chrysanissäure nicht die Zusammensetzung: $C_7H_5N_3O_7$, sondern: $C_7H_5N_3O_6$, hat, und Erlenmeyer nahm in demselben Jahre an, dass ihr die Constitution: $NO[C_7H_4(NO_2)_2]OH$, zukäme. Die richtige Erklärung ihrer Bildung aus Nitro-anissäure und daher auch ihre richtige Constitutionsformel wurden 1872 von H. Salkowski gegeben. Letzterer zeigte, dass die Chrysanissäure nicht direct bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Nitro-anissäure entsteht, wie das Di- und Trinitroanisol, sondern erst bei der Behandlung der bei dieser Reaction gebildeten Producte mit Ammoniak. Diese Producte enthalten aber neben Di- und Trinitro-anisol noch Dinitro-anissäure (Dinitromethyl-para-oxybenzoësäure): $C_6H_2\begin{cases}CO.OH\\ OCH_3\\ (NO_2)_2\end{cases}$, welche durch die Einwirkung des Ammoniaks unter Ersatz der OCH_3-Gruppe durch NH_2 in Dinitro-p-amidobenzoësäure (Chrysanissäure): $C_6H_2\begin{cases}CO.OH\\ NH_2\\ (NO_2)_2\end{cases}$, verwandelt wird. H. Salkowski erhielt die Chrysanissäure auch aus dem Aethyläther der Dinitroäthyl-para-oxybenzoësäure (Schmp. 59°): $C_6H_2\begin{cases}CO.OC_2H_5\\ OC_2H_5\\ (NO_2)_2\end{cases}$, mit Ammoniak. Als Zwischenproduct entsteht

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1700; (1879) **12**, 1345.

[2]) Cahours, Ann. Ch. (1850) **74**, 308. Beilstein und Kellner, ibid. (1863) **128**, 168. Erlenmeyer, Zeitschr. f. Ch. (1863) **6**, 665. H. Salkowski, Ann. Ch. (1872) **163**, 1. H. Salkowski und Rudolph, Berl. Ber. (1877) **10**, 1254. Friederici, ibid. (1878) **11**, 1975.

hierbei der Aethyläther der Chrysanissäure: $C_6H_2\begin{cases}CO.OC_2H_5\\NH_2\\(NO_2)_2\end{cases}$. Im Jahre 1877 gelang es H. Salkowski und Rudolph, die Constitution der Chrysanissäure als Di-meta-nitro-p-amidobenzoësäure völlig aufzuklären. Sie fanden nämlich, dass die Dinitro-anissäure (Schmp. 181—182°), welche beim Behandeln mit Ammoniak in Chrysanissäure übergeht, durch längeres Erhitzen mit Wasser auf 170° das bei 63—64° schmelzende β-Dinitro-phenol: $C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\[2]NO_2\\[6]NO_2\end{cases}$ liefert. Hieraus folgt, dass die Dinitro-anissäure die Constitution: $C_6H_2\begin{cases}[1]CO.OH\\[3]NO_2\\[4]OCH_3\\[5]NO_2\end{cases}$, besitzen muss, woraus sich die Constitutionsformel der Chrysanissäure herleitet, wie sie oben angeführt ist. Die Richtigkeit dieses Beweises wurde dadurch bestätigt, dass Friederici 1878 durch Oxydation des bei 168° schmelzenden Dinitrotoluidins: $C_6H_2\begin{cases}[1]CH_3\\[3]NO_2\\[4]NH_2\\[5]NO_2\end{cases}$, oder dessen Acetverbindung mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Chrysanissäure darstellen konnte.

Zur Darstellung wird entweder Nitro-anissäure (Schmp. 189°) mit dem 2½—3fachen Gewichte rother rauchender Salpetersäure etwa ¾ Stunden gelinde gekocht (Cahours) oder in Portionen von je 40 grm in ein kaltgehaltenes Gemisch von 140 grm Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und 160 grm Schwefelsäure eingetragen (Salkowski und Rudolph). Das Rohproduct wird in Ammoniak gelöst und das durch Filtriren vom Di- und Trinitro-anisol befreite chrysanissaure Ammoniak mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt. Der hierdurch erhaltene gelbe Niederschlag von Chrysanissäure wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Eigenschaften und Zersetzungen: Die Chrysanissäure löst sich nicht in verdünnten Säuren, sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol und krystallisirt aus ersterem Lösungsmittel in feinen Nadeln, aus letzterem in goldglänzenden rhombischen Blättchen, die bei 259° schmelzen. Wird sie mit Zinn und Salzsäure reducirt, so entsteht Triamidobenzoësäure, beim Erhitzen mit conc. Salzsäure wird β-Trichlorbenzoësäure gebildet. Salpetersäure liefert Pikrinsäure. Salpetrige Säure verwandelt sie in Dinitro-paraoxybenzoësäure (Schmp. 235—237°):

$$C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)CO_2H + HNO_2 = C_6H_2(NO_2)_2(OH)CO_2H + N_2 + H_2O.$$

Dieselbe Säure entsteht durch Kochen der Chrysanissäure (oder ihrer Aether) mit Kalilauge oder Natronlauge:

$$C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)CO_2H + 2KOH = C_6H_2(NO_2)_2(OK)CO_2K + NH_3 + H_2O.$$

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° erleidet sie vollständige Zersetzung. Cyankalium erzeugt eine der Isopurpursäure (§. 1800) analoge Verbindung.

Bei der Destillation mit Chlorkalk wird eine reichliche Menge von Chlorpikrin gebildet (Cahours).

Die Chrysanissäure ist eine starke einbasische Säure. Das Ammoniaksalz ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in gelben, glänzenden Nadeln, das Silbersalz bildet gelbe Flocken, die sich in kochendem Wasser lösen; beim Erkalten dieser Lösung wird es in büschelförmig vereinigten Nadeln erhalten. Die von Cahours dargestellten Salze des Kupfers, Eisens, Zinks, Quecksilbers, Bleis und Kobalts sind schwer lösliche gelbe oder grünlichgelbe Niederschläge, welche auf Zusatz der betreffenden Metalllösungen zu der Lösung des Ammoniaksalzes dargestellt werden.

Der Methyläther entsteht beim Kochen von chrysanissaurem Silber mit Jodmethyl und Alkohol am aufsteigenden Kühler und krystallisirt aus Alkohol in metallisch-goldglänzenden schmalen Blättchen, die bei 144° schmelzen.

Der Aethyläther bildet sich beim Sättigen einer alkoholischen Lösung von Chrysanissäure mit Salzsäuregas und wird aus Alkohol in grossen, goldglänzenden, bei 114° schmelzenden Blättern erhalten.

Acetylchrysanissäure[1]: $C_9H_7N_3O_7 = C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} [1]\ CO.OH \\ [3]\ NO_2 \\ [5]\ NO_2 \\ [4]\ NH.CO.CH_3 \end{array} \right.$, konnte nicht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Chrysanissäure erhalten werden; die Verbindung entsteht jedoch leicht beim Kochen der Chrysanissäure mit Essigsäureanhydrid, wobei die allmählich eintretende Entfärbung das Fortschreiten der Reaction kenntlich macht. Der Körper ist wenig in Eisessig und Alkohol löslich und bildet farblose, seideglänzende Nadeln, die bei 270° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Zinn und Salzsäure erzeugt nicht näher untersuchte Reductionsproducte (H. Salkowski).

2164. Dinitro-uramidobenzoësäuren[2].

Griess erhielt bei der Einwirkung von kalter conc. Salpetersäure auf Para- und auf Ortho-uramidobenzoësäure je eine, auf Meta-uramidobenzoësäure drei verschiedene Dinitro-uramidobenzoësäuren, von denen die aus der Metaverbindung als α-, β-, γ-, die aus der Parasäure als δ-, die aus der Orthosäure als ε-Dinitro-uramidobenzoësäure bezeichnet sind.

Das Gemisch der 3 Dinitro-uramidobenzoësäuren (α-, β- und γ-), welches beim Eintragen von Meta-uramidobenzoësäure in kalte, vorher durch Kochen von salpetriger Säure befreite rauchende Salpetersäure und Ausfällen mit Wasser erhalten wird, kann wegen des sehr ähnlichen Verhaltens der drei Dinitrosäuren nicht in die drei Säuren gespalten werden. Man kann die letzteren jedoch einzeln gewinnen, wenn man das Gemenge zuerst durch etwa einstündiges Kochen mit verdünnter wässriger Ammoniaklösung in das Gemisch der drei Nitro-uramidobenzoësäuren (α-, β- und γ-) verwandelt, diese auf die schon oben (§. 2154) erwähnte Weise mit Hülfe der Barytsalze trennt und jede einzelne Nitro-uramidobenzoësäure durch Nitriren mit von salpetriger

---

[1]) H. Salkowski, Berl. Ber. (1877) **10**, 1696.

[2]) Berl. Ber. (1869) **2**, 434; (1872) **5**, 192, 855; (1878) **11**, 1729. J. pr. Ch. (1872) N. F. **5**, 233.

Säure freier Salpetersäure in die zugehörige Dinitro-uramidobenzoësäure zurück verwandelt.

Die Trennung der drei Nitro-uramidobenzoësäuren wird in folgender Art erzielt. Wird die noch heisse ammoniakalische Lösung derselben mit Chlorbaryum versetzt, so scheidet sich beim Erkalten das Barytsalz der β-Säure in Nadeln ab. Bei weiterem Eindampfen wird das α-Salz in anscheinend amorpher Form (mikroskopische kleine Nadeln) erhalten, während die Mutterlauge die γ-Verbindung gelöst enthält. Um letztere zu gewinnen, wird die Mutterlauge bis beinahe zur Trockne verdampft, darauf die erhaltene Salzmasse mit Wasser gewaschen — um Salmiak, Chlorbaryum und etwas durch Zersetzung gebildetes Barytsalz der γ-Nitro-amidobenzoësäure zu entfernen — und aus warmem, nicht kochendem Wasser krystallisirt. Das γ-Salz scheidet sich dann in undeutlichen, meist warzenförmig vereinigten Blättchen aus. Beim Zersetzen der drei Barytsalze in heisser wässriger Lösung mit Salzsäure scheiden sich die 3 Nitro-uramidobenzoësäuren in freiem Zustande ab.

Die 5 isomeren Dinitro-uramidobenzoësäuren zeigen gegen Wasser und Ammoniak ein gleiches Verhalten. Beim Kochen mit dem ersteren werden sie in 5 isomere Nitro-amidobenzoësäuren (*α*-, *β*-, *γ*-, *δ*-, *ε*-) verwandelt[1]):

$$C_8H_6N_4O_7 + 2H_2O = C_7H_6N_2O_4 + CO_2 + NH_3 + HNO_3.$$

Ammoniak führt sie beim Kochen in Nitro-uramidobenzoësäuren über:

$$C_8H_6N_4O_7 + H_2O = C_8H_7N_3O_5 + HNO_3.$$

α-Dinitro-uramidobenzoësäure: $C_8H_6N_4O_7 = C_6H_2\left\{\begin{array}{l}[1]\ CO.OH\\ [6]\ NO_2\\ [3]\ NH.CO.NH_2\\ [?]\ NO_2\end{array}\right.$,

entsteht aus α-Nitro-uramidobenzoësäure, ist schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in gelblichweissen Nadeln. Beim Kochen ihrer verdünnten ammoniakalischen Lösung geht sie in α-Nitro-uramidobenzoësäure, beim Kochen mit Wasser in α-Nitro-amidobenzoësäure über. Das Barytsalz ist in Wasser schwer löslich und bildet einen hellgelben Niederschlag, der aus sehr kleinen Wärzchen besteht, welche ihrerseits wiederum aus mikroskopischen Nädelchen oder Blättchen zusammengesetzt sind.

β-Dinitro-uramidobenzoësäure: $C_8H_6N_4O_7 = C_6H_2\left\{\begin{array}{l}[1]\ CO.OH\\ [4]\ NO_2\\ [3]\ NH.CO.NH_2\\ [?]\ NO_2\end{array}\right.$,

entsteht beim Nitriren von β-Nitro-uramidobenzoësäure und bildet gelblichweisse, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leichter lösliche Nadeln. Beim Kochen mit Wasser geht sie in β-Nitro-amidobenzoësäure, mit verdünntem Ammoniak in β-Nitro-uramidobenzoësäure über. Das Barytsalz ist ein gelbgrüner amorpher Niederschlag.

γ-Dinitro-uramidobenzoësäure: $C_8H_6N_4O_7 = C_6H_2\left\{\begin{array}{l}[1]\ CO.OH\\ [3]\ NO_2\\ [4]\ NH.CO.NH_2\\ [?]\ NO_2\end{array}\right.$,

aus γ-Nitro-uramidobenzoësäure dargestellt, bildet gelblichweisse Nadeln oder Blättchen, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Beim

[1]) Griess, Berl. Ber. (1878) **11**, 1730. Vergl. Staedel, ibid. (1881) **14**, 904.

Kochen mit Wasser liefert sie γ-Nitro-amidobenzoësäure, mit verdünntem Ammoniak γ-Nitro-uramidobenzoësäure. Das Barytsalz bildet lange gelbe Nadeln, die leichter löslich als das α- und β-Salz sind.

δ-Dinitro-uramidobenzoësäure: $C_8H_6N_4O_7 = C_6H_2\left\{\begin{array}{l}[1]\,CO.OH\\ [3]\,NO_2\\ [4]\,NH.CO.NH_2\\ [?]\,NO_2\end{array}\right.$,

entsteht aus Para-uramidobenzoësäure, ist sehr schwer in Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt in Blättchen oder Prismen. Beim Kochen mit Wasser liefert sie δ-Nitro-amidobenzoësäure.

Die ε-Dinitro-uramidobenzoësäure wurde von Griess nicht näher beschrieben.

Nitro-diamidobenzoësäure.

2165. m-Nitro-m-amido-p-amidobenzoësäure: $C_7H_7N_3O_4 = C_6H_2\left\{\begin{array}{l}[1]CO.OH\\ [3]NH_2\\ [4]NH_2\\ [5]NO_2\end{array}\right.$.

Sie wurde von Kellner und Beilstein [1]) bei der Reduction von Chrysanissäure mit Schwefelammonium erhalten und als Amido-chrysanissäure bezeichnet. Die Säure ist schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich, unlöslich in Aether und krystallisirt in rothen mikroskopischen Krystallen. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kalte alkoholische Lösung der Säure entsteht eine krystallinische Diazoverbindung (§. 2182).

Das Ammoniaksalz krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in grossen granatrothen monoklinen Prismen, das Kalisalz und das Barytsalz in Nadeln. Die Salze des Bleis, Quecksilbers und Silbers sind in Wasser schwer lösliche orangegelbe Niederschläge.

2166. D. Azoderivate der Benzoësäure.

Die Azoxybenzoësäuren, Azobenzoësäuren und Hydrazobenzoësäuren, welche hier unter der gemeinsamen Bezeichnung »Azoderivate der Benzoësäure« zusammengefasst und im Folgenden beschrieben sind, können in analoger Weise wie die entsprechenden »Azoderivate der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe« (§. 1729) als Zwischenglieder zwischen den Nitrobenzoësäuren und den Amidobenzoësäuren betrachtet werden:

$C_6H_5.NO_2$ Nitrobenzol	$C_6H_4\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\ NO_2\end{array}\right.$ Nitrobenzoësäure
$\left.\begin{array}{l}C_6H_5.N\\ \quad\;\;|\\ C_6H_5.N\end{array}\right\}O$ Azoxybenzol	$\left.\begin{array}{l}C_6H_4\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\ N\end{array}\right.\\ \qquad\quad|\\ C_6H_4\left\{\begin{array}{l}N\\ CO.OH\end{array}\right.\end{array}\right\}O$ Azoxybenzoësäure

[1]) Ann. Ch. (1863) 128, 173.

$C_6H_5.N$ = $C_6H_5.N$ — Azobenzol; $C_6H_4\{^{CO.OH}_{N}$ = $C_6H_4\{^{N}_{CO.OH}$ — Azobenzoësäure

$C_6H_5.NH$ — $C_6H_5.NH$ — Hydrazobenzol; $C_6H_4\{^{CO.OH}_{NH}$ — $C_6H_4\{^{NH}_{CO.OH}$ — Hydrazobenzoësäure

$C_6H_5.NH_2$ — Anilin; $C_6H_4\{^{CO.OH}_{NH_2}$ — Amidobenzoësäure.

In der That correspondirt die Bildungsweise der Azoderivate der Benzoësäure vollständig mit derjenigen, nach welcher man die entsprechenden Azokohlenwasserstoffe darstellen kann, so dass dieselben Reagentien, z. B. alkoholisches Kali für die Azoxybenzoësäuren, Natriumamalgam für die Azo- und Hydrazobenzoësäuren in Anwendung kommen können. Nicht allein durch Reduction der Nitroverbindungen, sondern auch, analog wie bei Anilin, durch Oxydation der Amidoverbindungen, können die Azobenzoësäuren erhalten werden. Ausserdem wird man sie durch Oxydation der Azotoluole darzustellen vermögen.

Auch das Verhalten der Azoderivate der Benzoësäuren entspricht dem der Azokohlenwasserstoffe. Die Azoxybenzoësäuren liefern mit gelinde wirkenden Reductionsmitteln zuerst Azo-, dann Hydrazobenzoësäuren, letztere können durch Oxydation wieder in Azobenzoësäuren verwandelt werden. Ferner zeigt die m-Hydrazobenzoësäure gegen Mineralsäuren ein dem Hydrazobenzol entsprechendes Verhalten und erfährt bei dieser Reaction eine moleculare Umlagerung. Das Hydrazobenzol wird, wie schon §. 1730 angegeben wurde, zum grössten Theil in das später zu beschreibende Benzidin (Di-p-amidodiphenyl) übergeführt, während aus der m-Hydrazobenzoësäure Benzidindicarbonsäure entsteht, welche mit der aus Diphensäure (Di-ortho-diphenylcarbonsäure) gebildeten Diamidodiphensäure identisch ist:

$C_6H_5.NH$ — $C_6H_5.NH$ — Hydrazobenzol; $C_6H_4\{^{[1]\,CO.OH}_{[3]\,NH}$ — $C_6H_4\{^{[3]\,NH}_{[1]\,CO.OH}$ — m-Hydrazobenzoësäure

$C_6H_4.[4]\,NH_2$ — [1] — $C_6H_4.[4]\,NH_2$ — Benzidin; $C_6H_3\{^{[4]\,NH_2}_{[2]\,CO.OH}$ — [1] — $C_6H_3\{^{[2]\,CO.OH}_{[4]\,NH_2}$ — Diamidodiphensäure.

Wie bei vielen derartigen molecularen Umlagerungen ist der Austritt von Wasserstoffatomen aus dem Benzolkern auch hier an denjenigen Stellen erfolgt, welche den später gebildeten Amidogruppen gegenüber (para) liegen. In entsprechender Weise wird z. B. aus dem Diazoamidobenzol: $C_6H_5.N = N.NH.C_6H_5$,

ein Amidoazobenzol: $C_6H_5.N = N.C_6H_4.NH_2$ (§. 1738), gebildet, in welchem ebenfalls die Amidogruppe sich zu dem Rest $C_6H_5.N = N —$ in der Parastellung befindet. Jedoch zeigt die Bildung eines neben Benzidin aus Hydrazobenzol mit Salzsäure entstehenden Diamidodiphenyls, des später beschriebenen β-Diamidodiphenyls (o-Amido-p-amidodiphenyls), sowie die Bildung eines Tolidins aus p-Azotoluol, dass der Austritt der Wasserstoffatome nicht gerade nothwendig an der Parastellung zu den Amidogruppen erfolgen muss.

Wie sich aus der obigen Zusammenstellung ergiebt, können die Azoderivate der Benzoësäure auch als Carbonsäuren des Azoxy-, Azo- und Hydrazobenzols betrachtet werden. Von diesem Gesichtspunkte aus sind folglich Verbindungen denkbar, welche nicht, wie die oben aufgeführten, zwei, sondern nur je eine Carboxylgruppe enthalten. Die Constitution dieser Monocarbonsäuren ergiebt sich wie folgt:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\N\end{cases}\!\!\begin{matrix}\\ |\\ C_6H_5.\,N\end{cases}\!\Big\} O \qquad C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\N\end{cases}\begin{matrix}\\ \|\\ C_6H_5.\,N\end{matrix} \qquad C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\NH\end{cases}\begin{matrix}\\ |\\ C_6H_5\;NH\end{matrix}$$

Azoxybenzol-monocarbonsäure — Azobenzol-monocarbonsäure — Hydrazobenzol-monocarbonsäure.

Solche Monocarbonsäuren der Azoderivate von Kohlenwasserstoffen selbst, welche, wenigstens die Azobenzol-monocarbonsäure, wahrscheinlich aus den Monosulfosäuren oder durch Oxydation der Benzol-azo-toluole etc. erhalten werden können, sind bisher noch nicht dargestellt worden. Griess hat jedoch nach derjenigen Reaction, mit deren Hülfe neuerdings die sogenannten Azofarbstoffe bereitet werden, einige Substitutionsproducte der Azobenzol-monocarbonsäure erhalten können, indem er salpetersaures Diazobenzol auf Dimethyl-m-amidobenzoësäure und Diäthyl-m-amidobenzoësäure oder m-Diazobenzoësäure auf Dimethylanilin wirken liess.

$$C_6H_5 - N = N - NO_3 + C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} = C_6H_5 - N = N - C_6H_3\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + HNO_3$$

salpeters. Diazobenzol — m-Phenylendiamin — Chrysoïdin

$$C_6H_5 - N = N - NO_3 + C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\N(CH_3)_2\end{cases} = C_6H_5 - N = N - C_6H_3\begin{cases}CO.OH\\N(CH_3)_2\end{cases}$$

salpeters. Diazobenzol — Dimethyl-m-amidobenzoësäure — Dimethylamido-azobenzol-carbonsäure.

Diese Monocarbonsäuren des Azobenzols sind Farbstoffe, bei ihrer Bildung scheinen ebenso wenig, wie bei den meisten andern zahlreich aus Diazoverbindungen mit Aminen und Phenolen dargestellten Azofarbstoffen Zwischenproducte der Art aufzutreten, wie sie z. B. bei dem Anilingelb (Amidoazobenzol) bemerkt und schon §. 1738 erwähnt sind.

Analog, wie in dem oben erwähnten Chrysoïdin zu einer NH_2-Gruppe, tritt wahrscheinlich auch bei der Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf m-Dimethylamidobenzoësaure der Rest $C_6H_5.N = N —$ in die Parastellung zu der $N(CH_3)_2$-Gruppe:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5 - N = N\,[4]\\NH_2\,[3]\\NH_2\,[1]\end{matrix}\right\} C_6H_3 \qquad \left.\begin{matrix}C_6H_5 - N = N\,[4]\\(CO.OH)\,[3]\\N.(CH_3)_2\,[1]\end{matrix}\right\} C_6H_3$$

Chrysoïdin — α-Dimethylamido-azobenzol-carbonsäure.

Von den Dicarbonsäuren der Azokohlenwasserstoffe, speciell der Azoderivate des Benzols sind bisher nur diejenigen dargestellt worden, deren Carboxylgruppen auf beide Benzolkerne vertheilt sind — und nur solche sind bei den Derivaten der Benzoësäure zu besprechen — und gleichzeitig symmetrisch zu der Azoxy-, Azo- oder Hydrazogruppe liegen. Man kennt also z. B. nur die

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ CO.OH\\ [2]\ N\end{matrix}\right.\qquad C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ CO.OH\\ [3]\ N\end{matrix}\right.\qquad C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ CO.OH\\ [4]\ N\end{matrix}\right.$$

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[2]\ N\\ [1]\ CO.OH\end{matrix}\right.\qquad C_6H_4\left\{\begin{matrix}[3]\ N\\ [1]\ CO.OH\end{matrix}\right.\qquad C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]\ N\\ [1]\ CO.OH\end{matrix}\right.$$

Ortho-azobenzoësäure, Meta-azobenzoësäure, Para-azobenzoësäure

und noch keine der unsymmetrischen Isomeren, z. B. die

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ CO.OH\\ [2]\ N\end{matrix}\right.$$

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[4]\ N\\ [1]\ CO.OH\end{matrix}\right.$$

Ortho-para-azobenzoësäure.

Es ergiebt sich dieses auch schon daraus, dass die Dicarbonsäuren des Azobenzols etc. bisher nur aus den Nitrobenzoësäuren und nicht etwa aus den Azobenzolsulfosäuren oder unsymmetrischen Azotoluolen dargestellt worden sind.

Erwähnenswerth ist noch an dieser Stelle, dass die Silber- und Kupfersalze der drei symmetrischen Azobenzoësäuren beim Erhitzen in Kohlensäure und Azobenzol zerlegt werden, die Kali- und Kalksalze hingegen liefern das sog. Azophenylen: $C_{12}H_8N_2$ (Claus [1]).

Azobenzol-monocarbonsäuren [2]). 2167.

Es ist oben schon erwähnt worden, dass die Monocarbonsäuren der Azoderivate des Benzols, also gemischte Azoverbindungen, welche sich von der Benzoësäure und dem Benzol herleiten, bis jetzt nicht erhalten worden sind. Man kennt nur drei hierher gehörige Substanzen von relativ complicirter Constitution.

α-Dimethylamido-azobenzol-monocarbonsäure, Benzol-azo-dimethyl-m-amidobenzoësäure: $C_{15}H_{15}N_3O_2 = C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]\ CO.OH\\ [3]\ N<^{CH_3}_{CH_3}\\ [6?]\ N=N.C_6H_5\end{matrix}\right.$ $= C_6H_5 - N = N\ [4?]\left.\begin{matrix}\\ N(CH_3)_2\ [1]\\ CO.OH\ [3]\end{matrix}\right\} C_6H_3$, wird gebildet, wenn man salpetersaures Diazobenzol (§. 1758) und Dimethyl-m-amidobenzoësäure (§. 2138) vereinigt; sie krystallisirt in rothen Nadeln.

Die isomere β-Dimethylamido-azobenzol-monocarbonsäure, Dimethyl-amidobenzol-azobenzoësäure: $C_{15}H_{15}N_3O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ CO.OH\\ [3]\ N=N\ [4?]\\ (CH_3)_2N\ [1]\end{matrix}\right\} C_6H_4$, entsteht aus m-Diazobenzoësäure und Dimethylanilin und bildet gelbrothe Warzen.

---

[1]) Ann. Ch. (1873) 168, 1. Berl. Ber. (1875) 8, 39; (1877) 10, 1303.
[2]) Griess, Berl. Ber. (1877) 10, 528.

Diäthyl-amidoazobenzol-monocarbonsäure (Benzol-azodiäthyl-m-amidobenzoësäure: nach Griess: Azobenzol-diäthylamido-carboxylbenzol): $C_{17}H_{19}N_3O_2 =$

$$C_6H_3 \begin{cases} [1]\, CO.OH \\ [3]\, N < \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \\ [6?]\, N = N.C_6H_5 \end{cases}$$

, aus salpetersaurem Diazobenzol und Diäthyl-metamidobenzoësäure gebildet, krystallisirt aus Alkohol in rubinrothen, rhombischen oder sechsseitigen Blättchen mit violettem Flächenschimmer; in Wasser ist sie fast unlöslich, von Alkohol und Aether wird sie wenig gelöst. Die Säure schmilzt bei 125° und wird bei höherer Temperatur unter Verpuffen zersetzt. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht sie in Anilin und Amidodiäthyl-metamidobenzoësäure (§. 2149) über. Mit Säuren vereinigt sie sich nicht. Gegen Basen verhält sie sich wie eine einbasische Säure. Das Barytsalz: $(C_{17}H_{18}N_3O_2)_2Ba$, bildet rothgelbe kurze Nadeln, das Silbersalz ist ein rother Niederschlag.

Dicarbonsäuren der Azoderivate des Benzols.

Azoxybenzoësäuren.

2168. o-Azoxybenzoësäure: $C_{14}H_{10}N_2O_5 = \begin{matrix} C_6H_4 \begin{cases} [1]CO.OH \\ [2]N \end{cases} \\ | \\ C_6H_4 \begin{cases} [2]N \\ [1]CO.OH \end{cases} \end{matrix} > O$. Die Orthoazoxybenzoësäure wurde 1874 von Griess [1]) entdeckt. Sie entsteht, wenn man ein Gemenge von Ortho-nitrobenzoësäure und der gleichen Menge zerkleinerten Aetzkalis mit Alkohol übergiesst und gelinde erwärmt. Nach beendigter Einwirkung wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und diese Lösung mit Salzsäure versetzt. Hierdurch fällt die gebildete Azoxysäure, gemengt mit schwarzen humusartigen, sauren Substanzen, aus. Um sie von den letzteren zu befreien, behandelt man den Niederschlag mit Barytwasser, wodurch nur die Azoxysäure in Lösung geht, während die schwarzen Körper zurückbleiben. Zur Abscheidung der Säure versetzt man das heisse Filtrat mit Salzsäure und reinigt dann den ausgefallenen Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Die Ortho-azoxybenzoësäure ist wenig in Wasser, Aether und kaltem Alkohol, besser in heissem Alkohol löslich und krystallisirt in kleinen weissen, rhombischen, fast geschmacklosen Prismen, welche unter Zersetzung schmelzen.

Das Barytsalz: $C_{14}H_8N_2O_5Ba + 4H_2O$, krystallisirt in weissen, schon in kaltem Wasser leicht löslichen Nadeln.

2169. m-Azoxybenzoësäure [2]): $C_{14}H_{10}N_2O_5 = \begin{matrix} C_6H_4 \begin{cases} [1]CO.OH \\ [3]N \end{cases} \\ | \\ C_6H_4 \begin{cases} [3]N \\ [1]CO.OH \end{cases} \end{matrix} > O$. Die Metaazoxybenzoësäure wurde 1864 von Griess durch Kochen von Meta-nitro-

---

[1]) Berl. Ber. (1874) 7, 1611.

[2]) Griess, Ann. Ch. (1864) 131, 92. Berl. Ber. (1874) 7, 1609. Fellinger, Inaug.-Dissert., Elberfeld. G. Schultz, Ann. Ch. (1879) 196, 15.

benzoësäure mit Aetzkali (am besten nimmt man gleiche Theile der beiden Substanzen) in Alkohol dargestellt.

Man verfährt bei der Reinigung der Säure ganz in derselben Art wie bei der Orthoverbindung, indem man zunächst den Alkohol abdestillirt, den Rückstand in Wasser löst und mit Salzsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag wird nun entweder durch Behandeln mit Baryt- oder Kalkwasser von den schwarzen, als unlöslich zurückbleibenden Substanzen befreit, oder man löst den durch Salzsäure entstandenen Niederschlag in Ammoniak auf und versetzt mit einer Lösung von Chlorcalcium. Hierbei fallen die schwarzen humusartigen Substanzen als unlösliche Kalkverbindungen nieder, während das Kalksalz der Azoxysäure in Lösung bleibt (G. Schultz). Aus ihrem Baryt- oder Kalksalz wird die Säure durch Salzsäure in der Hitze niedergeschlagen und fällt als ein gelblicher oder bräunlicher Niederschlag, der anfangs etwas schleimige Beschaffenheit besitzt, aber beim Erwärmen oder auf Zusatz von Alkohol pulverig wird. 100 Th. Nitrobenzoësäure geben etwa 60 Th. Azoxysäure.

Eigenschaften. Die Meta-azoxybenzoësäure ist sehr schwer in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Wasser und bildet mikroskopische Nadeln oder Blättchen. Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure liefert sie die später beschriebene Di-meta-amidodiphensäure.

Das Kalisalz und das in deutlichen Blättern beim Verdunsten seiner Lösungen erhaltene Ammoniaksalz sind in Wasser leicht löslich. Das Barytsalz, Silbersalz, Kupfersalz und Bleisalz bilden in Wasser nahezu unlösliche Niederschläge (Fellinger).

Diazoxybenzoësäuren [1]).

2170. Beim Behandeln von β- und δ-Dinitrobenzoësäure (§. 2126 und §. 2128) in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam erhielten V. Meyer und Michler die Natriumsalze einiger Säuren von der Zusammensetzung: $C_7H_4N_2O_3 = C_6H_3\left\{\begin{matrix} -N \\ -N \\ -CO_2H \end{matrix}\right.$ (N>O), welche hier als β-Diazoxybenzoësäure (Iso-diazoxybenzoësäure) und δ-Diazoxybenzoësäure (Diazoxybenzoësäure) bezeichnet werden sollen. Diese Säuren bilden, aus ihren Alkalisalzen gefällt und getrocknet, sammetschwarze, glänzende Pulver, welche unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig sind. Beim Erhitzen werden sie unter schwachem Verpuffen zersetzt. Mit Zinn und Salzsäure liefert die δ-Säure δ-Diamidobenzoësäure, mit rauchender Salpetersäure eine in allen Lösungsmitteln unlösliche Nitrosäure. Die β-Säure wird von Zinn und Salzsäure nicht verändert.

Die Alkalisalze der Diazoxybenzoësäuren sind in Wasser leicht löslich, die Kalksalze, Barytsalze, die Verbindungen mit Magnesium, Zink, Quecksilber, Blei und Silber sind schwarze, in Wasser unlösliche Niederschläge. Das Silbersalz explodirt beim Erhitzen. Das Barytsalz ist bei 70° so elektrisch, dass die einzelnen Partikelchen desselben stundenlang umherhüpfen. Bei höherer Temperatur verliert es diese Eigenthümlichkeit.

---

[1]) Berl. Ber. (1873) **6**, 746; (1874) **7**, 422. Ann. Ch. (1875) **175**, 152.

2171. Azobenzoësäuren.

o-Azobenzoësäure: $C_{14}H_{10}N_2O_4 = \begin{array}{l} C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]N\end{cases} \\ \qquad\quad \| \\ C_6H_4\begin{cases}[2]N \\ [1]CO.OH\end{cases}\end{array}$. Diese, im Jahre 1874 von Griess [1]) entdeckte Säure entsteht, wenn man mehr als die theoretische Gewichtsmenge Natriumamalgam in eine nicht zu verdünnte Lösung von ortho-nitrobenzoësaurem Natrium unter Umschütteln einträgt. Nach der Einwirkung fällt man zuerst mit Essigsäure etwa gebildete Ortho-hydrazobenzoësäure aus, erhitzt dann das Filtrat zum Kochen und versetzt mit Salzsäure, wodurch die Azosäure als ein aus kleinen Nädelchen bestehender eigelber Niederschlag ausgeschieden wird. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Säure gereinigt. In Wasser, Aether und Benzol ist sie fast unlöslich; in heissem Alkohol wird sie gelöst und krystallisirt in feinen dunkelgelben Nadeln, welche bei 237° unter theilweiser Zersetzung schmelzen und, höher erhitzt, einen hellgelben, bei 260° noch nicht schmelzenden, in Blättchen sublimirenden, indifferenten Körper liefern. Sie ist stark sauer und färbt Wolle und Seide schwach gelb.

Das gelbe Barytsalz krystallisirt entweder mit 9 Mol. H_2O in Nadeln oder mit 7 Mol. H_2O in Prismen. Das Silbersalz ist ein rothgelber amorpher Niederschlag. Das Kalksalz liefert bei der Destillation Azophenylen.

Ortho-azobenzoësäure-äthyläther: $C_{14}H_8N_2O_4.(C_2H_5)_2$, entsteht nach Fittica [2]) aus dem Aether der Ortho-nitrobenzoësäure und bildet hochrothe, bei 138—139° schmelzende Nadeln, die wenig in Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich sind.

2172. m-Azobenzoësäure [3]): $C_{14}H_{10}N_2O_4 = \begin{array}{l} C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]N\end{cases} \\ \qquad\quad | \\ C_6H_4\begin{cases}[3]N \\ [1]CO.OH\end{cases}\end{array}$. Wilbrand und Beilstein erhielten im Jahre 1863 beim Behandeln einer alkalischen Lösung von meta-nitrobenzoësaurem Natrium mit granulirtem Zink (und aus Zink, Essigsäure und Meta-nitrobenzoësäure) eine Säure, welche, aus ihren Salzen mit Salzsäure abgeschieden, in Form eines gelatinösen Niederschlages ausfiel. Bei der Analyse ergab sie Zahlen, die auf einen Körper hinwiesen, der zwischen Nitrobenzoësäure und Amidobenzoësäure steht. Dieselbe Verbindung wurde 1864 von Strecker aus meta-nitrobenzoësaurem Natrium und Natriumamalgam erhalten und als Azobenzoësäure bezeichnet. Nach Socoloff und Liebert

---

[1]) Berl. Ber. (1874) **7**, 1612; (1877) **10**, 1868; vergl. Claus und Mallmann, ibid. (1878) **11**, 760. Ann. Ch. (1873) **168**, 1.

[2]) J. pr. Ch. (1878) N. F. **17**, 217.

[3]) Wilbrand und Beilstein, Ann. Ch. (1863) **128**, 267. Strecker, ibid. (1864) **129**, 129. Socoloff, J. pr. Ch. (1864) **93**, 425. Liebert, ibid. (1864) **93**, 429. Neubauer, Ann. Ch. (1858), **106**, 70. Rasenack, Berl. Ber. (1873) **6**, 723. Ann. Ch. (1873) **168**, 1. Lotz, Inaug.-Dissert., Freiburg 1874, 7.

entsteht sie auch durch Erwärmen von nitrobenzoësaurem Ammoniak mit Zink. Neubauer erhielt sie durch Oxydation von Metamidobenzoësäure.

Zur Darstellung der Meta-azobenzoësäure eignet sich am Besten die Methode von Strecker. Man löst 1 Th. Meta-nitrobenzoësäure in verdünnter Natronlauge auf und versetzt die Lösung nach und nach unter zeitweiligem Umschütteln mit 12 Th. vierprocentigem Natriumamalgam. Die Lösung färbt sich vorübergehend violett, dann unter Erwärmung dunkelgelb und scheidet bei einer gewissen Concentration das in Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz der Meta-azobenzoësäure ab. Ist alles Amalgam eingetragen, so verdünnt man mit Wasser, giesst vom Quecksilber ab und fällt aus der heissen Lösung die Azobenzoësäure mit Salzsäure oder Schwefelsäure aus.

Aus den Lösungen ihrer Salze gefällt ist die Meta-azobenzoësäure ein hellgelber schleimiger Niederschlag, welcher beim Erwärmen mit Alkohol pulverig wird und dann leicht abfiltrirt werden kann. Von Wasser, Alkohol und Aether wird sie nur wenig gelöst.

Das Ammoniaksalz und die Alkalisalze sind in Wasser leicht mit citronengelber Farbe löslich. Das fast unlösliche Barytsalz: $C_{14}H_8N_2O_4Ba + 5H_2O$, bildet mikroskopische rhombische Blättchen. Das Silbersalz ist ein gelblichweisser Niederschlag, der in Wasser unlöslich, in Ammoniak löslich ist.

Die Meta-azobenzoësäure schmilzt über 270° unter Zersetzung, durch Reductionsmittel wird sie in Meta-hydrazobenzoësäure verwandelt. Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure tritt der Geruch nach Chinon auf. Salpetersäure erzeugt die später beschriebene Dinitro-meta-azobenzoësäure. Von Zinn und Salzsäure wird sie in Di-meta-amidodiphensäure verwandelt. Bei der Destillation der Kalk- und Kalisalze entsteht Azophenylen: $C_{12}H_8N_2$ (Rasenack), des Silber- und Kupfersalzes Azobenzol. Brom führt sie in alkoholischer Lösung in Dibrom-azobenzoësäure über (Lotz).

Meta-azobenzoësäure-äthyläther: $C_{14}H_8N_2O_4.(C_2H_5)_2$, aus Meta-nitrobenzoësäureäther und Natriumamalgam in alkoholischer mit etwas Essigsäure versetzter Lösung erhalten, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und bildet lange gelbe, bei 99° schmelzende Nadeln. Mit Ammoniak liefert er Meta-azobenzamid: $\begin{matrix} C_6H_4<^{CO.NH_2}_{N} \\ \| \\ C_6H_4<^{N}_{CO.NH_2} \end{matrix}$, welches auch aus Meta-nitrobenzamid und Natriumamalgam entsteht und gelbliche Blättchen bildet.

p-Azobenzoësäure[1]): $C_{14}H_{10}N_2O_4 = \begin{matrix} C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH \\ [4]N\end{cases} \\ \| \\ C_6H_4\begin{cases}[4]N \\ [1]CO.OH\end{cases} \end{matrix}$. Die Para-azoben- 2173.

[1]) Beilstein und Reichenbach, Ann. Ch. (1864) **132**, **144**; vergl. auch Wilbrand und Beilstein, ibid. (1863) **128**, 267. Socoloff, J. pr. Ch. (1864) **93**, 428. Zinin, Ann. Ch. (1864—1865) Suppl. **3**, 160. Bilfinger, ibid. (1865) **135**, 152. Beilstein und Geitner, ibid. (1866) **139**, 14. Claus, Berl. Ber. (1872) **5**, 610. Ann. Ch. (1873) **168**, 1.

zoësäure wurde 1864 von Beilstein und Reichenbach durch Versetzen einer concentrirten Lösung von para-nitrobenzoësaurem Natrium mit Natriumamalgam erhalten und in demselben Jahre von Socoloff durch Kochen von para-nitrobenzoësaurem Ammoniak mit Zink, bis die anfangs dunkelgelbe Farbe der Lösung in eine blassgelbe übergegangen ist, dargestellt. Zinin erhielt auch durch Kochen von Nitrobenzil mit alkoholischem Kali eine Säure, die er mit Para-azobenzoësäure identificirte; wahrscheinlich war es Para-azoxybenzoësäure. Die Salze der Para-azobenzoësäure wurden namentlich von Bilfinger untersucht.

Die aus den Salzen mit Salzsäure abgeschiedene Para-azobenzoësäure bildet anfangs einen gelblichen oder röthlichen Niederschlag, welcher beim Kochen eine pulverförmige Beschaffenheit annimmt. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie fast unlöslich, von Ammoniak und Alkalien wird sie leicht gelöst. Sie schmilzt gegen 240°. Zink und Natronlauge oder Ammoniak, Eisenvitriol und Natronlauge oder Schwefelammonium führen die Para-azobenzoësäure in die entsprechende Hydrazoverbindung über. Von Zinn und Salzsäure soll sie nach Reichenbach und Beilstein nicht angegriffen werden. Ebensowenig wirkt Salzsäure bei 250°, Salzsäure und chlorsaures Kali oder salpetrige Säure auf sie ein. Ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure liefert unter Kohlensäureentwicklung einen gelben Körper, der sich aus Wasser umkrystallisiren lässt. Wird die Para-azobenzoësäure mehrere Stunden mit 3—4 Th. Brom und Wasser auf 230° erhitzt, so entsteht neben Kohlensäure und Bromwasserstoff ein in Alkalien theilweise löslicher, durch Säuren fällbarer Körper, der aus Alkohol in braunen glänzenden Nadeln krystallisirt und wahrscheinlich zum Theil Pentabromanilin ist (Beilstein und Geitner). Das Kalksalz der Para-azobenzoësäure giebt bei der Destillation dasselbe Azophenylen, welches auf dieselbe Weise aus der Meta-azobenzoësäure entsteht (Claus).

Das Ammoniaksalz, glänzende orangegelbe Nadeln, enthält 1 Mol. H_2O. Das Natronsalz und Kalisalz sind in Wasser leicht, in Kali- und Natronlauge schwerer löslich. Das Barytsalz und das Kalksalz bilden in Wasser unlösliche fleischrothe Niederschläge; letzteres enthält 1½ Mol. H_2O. Das Silbersalz ist ein schweres, schmutzig fleischfarbenes Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in Ammoniak löslich ist.

Para-azobenzoësäure-äthyläther: $\begin{matrix} C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [1]\ CO.OC_2H_5 \\ [4]\ N \end{matrix} \right. \\ \quad\quad \parallel \\ C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} [4]\ N \\ [1]\ CO.OC_2H_5 \end{matrix} \right. \end{matrix}$, entsteht aus Para-nitrobenzoësäure-äthyläther in alkoholischer Lösung, die stets mit Essigsäure sauer gehalten wird, mit Natriumamalgam und bildet glänzende, röthlichgelbe, dicke Prismen, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether sind und bei 88° schmelzen (Fittica [1]).

---

[1]) J. pr. Ch. (1878) N. F. 17, 217.

Substituirte Azobenzoësäuren. 2174.

Di-m-chlor-o-azobenzoësäure: $C_{14}H_8Cl_2N_2O_4 = \begin{matrix} C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} [1]\ CO.OH \\ [3]\ Cl \\ [6]\ N \end{matrix} \right. \\ \parallel \\ C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} [6]\ N \\ [3]\ Cl \\ [1]\ CO.OH \end{matrix} \right. \end{matrix}$, wurde von Lotz[1]) aus β-Nitro-chlorbenzoësäure (§. 2130) und Natriumamalgam erhalten. Sie stellt ein bei 180° schmelzendes Pulver dar, das in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist. Ihre Alkalisalze sind löslich, das Barytsalz und das Kalksalz bilden voluminöse Niederschläge.

Eine Di-m-brom-o-azobenzoësäure: $C_{14}H_8Br_2N_2O_4 = \begin{matrix} C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} [1]CO.OH \\ [3]Br \\ [6]N \end{matrix} \right. \\ \parallel \\ C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} [6]N \\ [3]Br \\ [1]CO.OH \end{matrix} \right. \end{matrix}$, entsteht nach Hübner, Ohly und Philipp[2]) neben β-Amido-brombenzoësäure bei der Reduction von β-Nitro-brombenzoësäure (§. 2131) mit Zink und Schwefelsäure in alkoholischer Lösung. Sie bildet (mit $^1/_2$ Mol. H_2O) eine gelbe schleimige, in Wasser unlösliche Masse.

Di-jod-meta-azobenzoësäure: $C_{14}H_8J_2N_2O_4 = \begin{matrix} C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} [1]\ CO.OH \\ [?]\ J \\ [3]\ N \end{matrix} \right. \\ \parallel \\ C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} [3]\ N \\ [?]\ J \\ [1]\ CO.OH \end{matrix} \right. \end{matrix}$, wird nach Benedikt[3]) in geringer Menge neben Dijod-meta-amidobenzoësäure beim Behandeln von 1 Mol. Metamidobenzoësäure in Alkohol mit 2 Mol. Jod und Quecksilberoxyd gebildet und bleibt beim Ausziehen des Productes mit Benzol im Rückstande oder fällt bei Zusatz von alkoholischer Bleizuckerlösung zu der alkoholischen Lösung des Reactionsproductes zuerst als Bleisalz aus.

Die freie Säure ist ein rothes amorphes Pulver, welches sich in Alkalien mit rothbrauner, in conc. Salzsäure mit schön blauer Farbe löst. Durch Natriumamalgam wird sie zuerst in eine Hydrazosäure, dann in eine jodfreie Verbindung, wohl Meta-hydrazobenzoësäure, verwandelt.

Mononitro-m-azobenzoësäure: $C_{14}H_9(NO_2)N_2O_4$, entsteht nach Fellinger[4]) beim Eintragen von Salpeter in eine Auflösung von m-Azobenzoësäure in conc. Schwefelsäure und bildet ein braungelbes, in Wasser unlösliches, in einem Gemenge von Alkohol und Aether lösliches Pulver. Die Alkalisalze sind löslich, das Barytsalz und die Salze der schweren Metalle unlöslich.

Dinitro-m-azobenzoësäure: $C_{14}H_8(NO_2)_2N_2O_4$. Golubew[5]) erhielt diese Verbindung beim Behandeln der Meta-azobenzoësäure mit Salpetersäure. Sie ist

[1]) Inaug.-Dissert., Freiburg 1874, 30.
[2]) Ann. Ch. (1867) **143**, 243.
[3]) Berl. Ber. (1875) 8, 384.
[4]) Inaug.-Dissert., Elberfeld, pag. 19.
[5]) Berl. Ber. (1874) 7, 487.

unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem Wasser und in Alkohol und schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern zersetzt sich dabei unter Verpuffung.

Die Alkalisalze sind leicht in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol und sind krystallisirbar. Die Salze des Baryums, Calciums und Cadmiums sind krystallinische Niederschläge. Beim Erhitzen werden die Salze der Dinitro-meta-azobenzoësäure unter Verpuffen zersetzt. Der Aethyläther der Säure ist eine feste Verbindung.

Dimethylamido-azobenzoësäure (m-Carboxylbenzolazodimethyl-metamidobenzoësäure, Meta-azocarboxylbenzol-metadimethyl-amido-carboxylbenzol): $C_{16}H_{15}N_3O_4 = \begin{matrix} C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CO.OH\\ [3]\,N\end{matrix}\right. \\ \| \\ C_6H_4\left\{\begin{matrix}[6?]\,N \\ [3]\,N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \\ [1]\,CO.OH\end{matrix}\right.\end{matrix}$. Diese Säure entsteht nach Griess [1]) beim Zusammenbringen von salpetersaurer Meta-diazobenzoësäure (§. 2180) mit Dimethyl-metamidobenzoësäure (§. 2138) als ein braunrother, bald krystallinisch werdender Niederschlag, der stark färbende Eigenschaften besitzt.

Hydrazobenzoësäuren.

2175. o-Hydrazobenzoësäure: $C_{14}H_{12}N_2O_4 = \begin{matrix} C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [2]NH\end{matrix}\right. \\ | \\ C_6H_4\left\{\begin{matrix}[2]NH\\ [1]CO.OH\end{matrix}\right.\end{matrix}$, entsteht nach Griess [2]) durch Behandlung einer concentrirten alkalischen Lösung von Ortho-azoxybenzoësäure mit Natriumamalgam und wird aus den Lösungen ihrer Salze durch Essigsäure niedergeschlagen. Die Säure ist in Alkohol ziemlich löslich und krystallisirt in kleinen, länglich runden Blättchen. In feuchtem Zustande geht sie leicht an der Luft oder noch schneller mit salpetriger Säure in Ortho-azobenzoësäure über. Mit Basen vereinigt sie sich zu Salzen. Mit Säuren verbindet sie sich nicht; durch Kochen mit conc. Salzsäure wird sie jedoch bald gelöst und in eine Diamidosäure (wahrscheinlich in eine Diamido-diphenyl-dicarbonsäure: $\begin{matrix} C_6H_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\ COO.H\end{matrix}\right. \\ | \\ C_6H_3\left\{\begin{matrix}COO.H\\ NH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}$) übergeführt, welche in Alkohol und Aether wenig löslich ist und eine hellgelbes, fast unlösliches Platindoppelsalz bildet.

2176. m-Hydrazobenzoësäure [3]): $C_{14}H_{12}N_2O_4 = \begin{matrix} C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [3]NH\end{matrix}\right. \\ | \\ C_6H_4\left\{\begin{matrix}[3]NH\\ [1]CO.OH\end{matrix}\right.\end{matrix}$, wurde

---

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 528.

[2]) Ibid. (1874) **7**, 1612.

[3]) Strecker, Ann. Ch. (1864) **129**, 129. Griess, Berl. Ber. (1874) **7**, 1609. G. Schultz, Ann. Ch. (1879) **196**, 18.

zuerst von Strecker durch Reduction einer heissen alkalischen Lösung von Meta-azobenzoësäure mit Eisenvitriol und Versetzen des Filtrates mit Salzsäure erhalten. Ebenso wie Eisenvitriol wirken auch andere gelinde alkalische Reductionsmittel, z. B. Zink und Ammoniak, auch Natriumamalgam. Die Meta-hydrazobenzoësäure ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und bildet aus der alkoholischen Lösung mit Wasser oder aus den Lösungen ihrer Salze mit einer Säure gefällt gelblich weisse flockige Niederschläge. In alkalischer Lösung geht sie an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff in Meta-azobenzoësäure über. Beim Kochen mit conc. Salzsäure erfährt sie eine moleculare Umlagerung und liefert die gleich zusammengesetzte Di-meta-diamido-diphensäure (Griess, G. Schultz).

Das Barytsalz: $C_{14}H_{10}N_2O_4Ba$, bildet orangerothe Krystalle. Die Lösung desselben giebt mit Silbernitrat einen gelblichen, bald schwarz werdenden Niederschlag.

2177. Para-hydrazobenzoësäure[1]): $C_{14}H_{12}N_2O_4 = \begin{matrix} C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [4]NH\end{cases} \\ | \\ C_6H_4\begin{cases}[4]NH\\ [1]CO.OH\end{cases}\end{matrix}$, bildet sich bei der Reduction von Para-azobenzoësäure in alkalischer Lösung mit Eisenvitriol, Zink oder Schwefelwasserstoff und fällt als ein voluminöser, flockiger Niederschlag aus, wenn man das Reactionsproduct der Reduction unter Luftabschluss in Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure filtrirt. In Wasser ist sie unlöslich, aus Alkohol krystallisirt sie in Nadeln. In alkalischer Lösung geht sie an der Luft oder bei Zusatz von Silbernitrat in Para-azobenzoësäure über. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure soll sie nach Reichenbach ein Gemenge von p-Amidobenzoësäure und p-Azobenzoësäure liefern.

Das Barytsalz ist weiss, wird aber an der Luft roth, wohl durch Uebergang in para-azobenzoësauren Baryt.

E. Diazoderivate der Benzoësäure.

2178. Die Diazoverbindungen der Benzoësäure zeigen in Bezug auf Bildungsweise und Verhalten grosse Analogie mit den Diazoverbindungen des Benzols und der mit ihm homologen Kohlenwasserstoffe, noch näher aber stehen sie in mancher Hinsicht den Diazoverbindungen der Phenole. Sie vereinigen bis zu einem gewissen Grade in sich die Eigenschaften sowohl der Diazoverbindungen der Kohlenwasserstoffe als der Phenole und zeigen desshalb eine grössere Mannigfaltigkeit der Erscheinungsformen als die Individuen jeder einzelnen der beiden erwähnten Kategorien von Substanzen.

Wie die Diazoverbindungen des Benzols verbinden sich die Diazoverbindungen der Benzoësäuren mit einwerthigen Resten zu salzartigen Körpern. Dem Diazobenzolnitrat entsprechen die Nitrate der Diazobenzoësäuren:

---

[1]) Reichenbach und Beilstein, Ann. Ch. (1864) **132**, 148. Bilfinger, ibid. (1865) **135**, 159.

$C_6H_5N = N.NO_3$ — Diazobenzol-nitrat

$C_6H_4\left\{\begin{matrix} CO.OH \\ N = N.NO_3 \end{matrix}\right.$ — Diazobenzoësäure-nitrat.

Da in diesen salzartigen Verbindungen der Diazobenzoësäuren noch die Carboxylgruppe der Benzoësäure vorhanden ist, verhalten sie sich wie einbasische Säuren und können selbst wieder in einem zweiten Molecül Diazobenzoësäure-nitrat die Rolle des Salpetersäurerestes spielen. In diesem Falle entstehen Verbindungen von folgender Constitutionsformel:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix} CO.OH \\ N = N.CO.O \\ NO_3.N = N \end{matrix}\right\} C_6H_4,$$

wie sie in den von Griess als basisch salpetersaure Diazobenzoësäuren bezeichneten Substanzen vorliegen.

Aus den eben entwickelten Gründen können auch die freien Diazobenzoësäuren existiren, weil der zur Sättigung der mit einer Verwandtschaftseinheit an den Benzolkern gebundenen zwei Stickstoffatome nöthige Säurerest in Form der Carboxylgruppe bereits in demselben Molecül vorhanden ist. Es entstehen dann, wenn man sich des Ausdruckes bedienen darf, innere Salze, die ganz analog constituirt sind, wie die freien Diazoverbindungen der Phenole:

$C_6H_4\left\{\begin{matrix} O \\ N \end{matrix}\right\rangle N$ — Diazophenol

$C_6H_4\left\{\begin{matrix} CO.O \\ | \\ N = N \end{matrix}\right.$ — Diazobenzoësäure.

Erfahrungsgemäss setzen sich die Salze der Diazoverbindungen mit Amidoverbindungen zu Diazoamidokörpern um. Aus Diazobenzol-nitrat und Anilin resp. dessen Homologen entsteht Diazoamidobenzol resp. seine Homologen, aus Diazobenzoësäure-nitrat und Anilin bildet sich Diazobenzoësäure-amidobenzol, aus Diazobenzoësäure-nitrat und Amidobenzoësäure: Diazobenzoësäure-amidobenzoësäure:

$C_6H_5N = N - NH.C_6H_5$ — Diazo-amidobenzol

$C_6H_4\left\{\begin{matrix} CO.OH \\ N = N - NH.C_6H_5 \end{matrix}\right.$ — Diazobenzoësäure-amidobenzol

$C_6H_4\left\{\begin{matrix} CO.OH \\ N = N - NH \\ CO.OH \end{matrix}\right\} C_6H_4$ — Diazobenzoësäure-amidobenzoësäure.

Da sowohl die Diazobenzoësäuren als die Amidobenzoësäuren als Diderivate des Benzols in je drei ortsisomeren Modificationen existiren können, so sieht man leicht ein, dass, je nachdem man mit dem Salz einer der drei Diazobenzoësäuren dieselbe Amidobenzoësäure, von der sich die Diazosäure ableitet, in Reaction bringt oder eine der beiden anderen Amidosäuren, sich zahlreiche isomere Modificationen der Diazobenzoësäure-amidobenzoësäuren erhalten lassen, von denen in der That einige bekannt geworden sind:

$C_6H_4\left\{\begin{matrix} [1]CO.OH \\ [3]N = N - NH[3] \\ CO.OH[1] \end{matrix}\right\} C_6H_4$ — m-Diazobenzoësäure-m-amidobenzoësäure

$C_6H_4\left\{\begin{matrix} [1]CO.OH \\ [4]N = N - NH[4] \\ CO.OH[1] \end{matrix}\right\} C_6H_4$ — p-Diazobenzoësäure-p-amidobenzoësäure

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH \\ [4]N = N - NH[3] \end{cases} \begin{matrix} \\ CO.OH[1] \end{matrix}\Big\} C_6H_4 .$$

p-Diazobenzoësäure-m-amido-
benzoësäure.

Wie man die Benzoësäure als Monocarbonsäure des Benzols, die §. 2166 bis 2177 abgehandelten Körper als Carbonsäuren des Azo- resp. Azoxybenzols oder Hydrazobenzols betrachten kann, so darf man die Verbindungen der Diazobenzoësäuren mit Amidoverbindungen als Carbonsäuren des Diazo-amidobenzols, als Mono- und Dicarbonsäuren auffassen und sie demgemäss bezeichnen:

Diazobenzoësäure-amidobenzol = Diazo-amidobenzolcarbonsäure u. s. w.

Die Diazoverbindungen der Benzoësäure zeigen die analogen Zersetzungserscheinungen wie die Diazobenzole (§. 1743—1769) selbst und sie sind desshalb für die substituirten Benzoësäuren bei der Entscheidung über die Zusammengehörigkeit der Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro-, Amido- und Oxybenzoësäuren von ähnlicher, wenn auch bis jetzt nicht so grosser Bedeutung wie die Diazoverbindungen des Benzols für die Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro-, Amido- und Oxybenzole.

Hinsichtlich der Constitution der Diazoverbindungen ist neuerdings von Griess[1]) gegen die früher (§. 1754—1757) in diesem Lehrbuche aufgestellten Formeln ein Einwand erhoben worden, weil er beim Behandeln von Ortho-diazobenzoësäure-nitrat und Meta-diazobenzoësäure-sulfat mit Wasser Verbindungen erhielt, welche nicht mehr aus 1 Aeq. Diazoverbindung und 1 Aeq. Säure bestehen.

Griess betrachtet daher die salpetersaure Diazobenzoësäure z. B. nicht als $C_6H_4{<}\begin{matrix}N = N.NO_3 \\ COOH\end{matrix}$, sondern als $C_6H_3{\lessgtr}\begin{matrix}N_2 \\ CO.OH\end{matrix}.HNO_3$, sieht mithin die Diazobenzoësäuren als Trisubstitutionsproducte, resp. das Diazobenzol als Disubstitutionsproduct des Benzols an, die mit Salpetersäure oder andern Säuren salzartige Verbindungen eingehen.

Hiergegen zeigte Limpricht[2]), dass diese Auffassung unzulässig ist, weil die Tetrabrom-amidobenzol-sulfosäure: $C_6\begin{cases}SO_3H \\ Br_4 \\ NH_2\end{cases}$, welche nach Griess keine Diazoverbindung liefern dürfte, mit salpetriger Säure in einen Körper: $C_6Br_4N_2SO_3$, übergeht, der sich ganz wie eine Diazoverbindung verhält. Mit Bromwasserstoffsäure liefert er Pentabrombenzolsulfosäure: $C_6\begin{cases}Br_5 \\ SO_3H\end{cases}$, und Stickstoff. Hieraus folgt, dass dem Körper: $C_6Br_4N_2SO_3$, die Constitution: $C_6\begin{cases}Br_4 \\ N = N{>} \\ SO_3{\nearrow}\end{cases}$, zukommt.

Diazobenzoësäuren. 2179.

o-Diazobenzoësäure. Die freie o-Diazobenzoësäure ist bis jetzt nicht bekannt geworden, wohl aber hat man aus salpetersaurer Anthranilsäure mit salpetriger Säure das Nitrat der o-Diazosäure erhalten.

---

[1]) Berl. Ber. (1876) **9**, 1653.

[2]) Ibid. (1877) **10**, 1534. Vergl. Beckurts, Ann. Ch. (1876) **181**. 209. Langfurth, ibid. (1878) **191**, 205. Spiegelberg, ibid. (1879) **197**, 305.

o-Diazobenzoësäure-nitrat[1]): $C_7H_5N_3O_5 = C_6H_4\begin{cases}[1] CO.OH \\ [2] N = N - NO_3\end{cases}$. Diese Verbindung entsteht, wenn man ein breiartiges Gemisch von salpetersaurer Anthranilsäure (§. 2134) und Salpetersäure, welche mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt ist, unter Eisabkühlung mit salpetriger Säure sättigt, bis Lösung eingetreten ist, und die Flüssigkeit nach salpetriger Säure riecht. Beim Versetzen der Lösung mit starkem Alkohol und Aether scheidet sich das Nitrat der Ortho-diazobenzoësäure in Krystallen ab. Das Salz bildet weisse rhombische oder sechsseitige Tafeln oder Prismen, welche leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind. Es explodirt beim Erhitzen, beim Kochen mit Wasser entsteht Salicylsäure. Wird das Nitrat wiederholt in Wasser gelöst und mit Alkohol und Aether ausgefällt, so wird ihm die Hälfte der Salpetersäure entzogen und eine basische Verbindung erzeugt, welche auch sogleich beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Anthranilsäure entsteht. Diese Verbindung besitzt die Formel: $C_{14}H_9N_5O_7 = C_6H_4\begin{cases}CO_2H \\ N = N - CO_2 \\ NO_3.N = N\end{cases}C_6H_4$, und bildet lange, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether fast unlösliche Nadeln, die beim Kochen mit Wasser Salicylsäure liefern.

Mit Brom und Bromwasserstoff geht sie in ein Perbromid über, aus dem mit Ammoniak ein bei 145° schmelzendes Imid erhalten werden kann. Schweflige Säure verwandelt sie in o-Sulfobenzoësäure (Wiesinger).

2180. m-Diazobenzoësäure[2]): $C_7H_4N_2O_2 = C_6H_4\begin{cases}[1] CO.O \\ [3] N{=}N\end{cases}$, scheidet sich als gelbe, sehr leicht zersetzliche Masse bei Zusatz von einem Alkali zu ihrem Nitrat ab. Mit Säuren bildet sie gut krystallisirende Verbindungen. Dieselben entstehen auch beim Einleiten von salpetriger Säure in einen aus den Säureverbindungen der Meta-amidobenzoësäure und etwas Wasser gebildeten Brei (womöglich unter Abkühlung), bis Lösung entstanden, und ein Ueberschuss von salpetriger Säure vorhanden ist. Durch Zusatz von Alkohol und Aether zu der Lösung werden die in diesen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindungen in krystallinischem Zustande gefällt.

Das Nitrat: $C_7H_5N_2O_2.NO_3$, bildet farblose Prismen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, das Sulfat: $C_7H_5N_2O_2.H.SO_4$, krystallisirt in langen schmalen Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind. Bei öfterem Lösen in Wasser und Wiederabscheiden mit Alkohol und Aether entsteht eine Verbindung, die 5 Mol. Diazosäure auf 2 Mol. Schwefelsäure enthält. Das Salzsäure-Platinchloriddoppelsalz: $(C_7H_5N_2O_2.Cl)_2PtCl_4$, entsteht beim Versetzen einer wässrigen Lösung des Nitrates mit Platinchlorid und bildet gelbe Prismen. In analoger Weise entsteht das Salzsäure-Goldchloriddoppelsalz: $C_7H_5N_2O_2.Cl.AuCl_3$.

---

[1]) Griess, Ann. Ch. (1861) **117**, 39. Zeitschr. f. Ch. (1867) N. F. **3**, 164. Berl. Ber. (1876) **9**, 1653. Wiesinger, ibid. (1879) **12**, 1349.

[2]) Griess, Ann. Ch. (1861) **120**, 125; (1865) **135**, 121. Zeitschr. f. Ch. (1867) N. F. **3**, 164. J. pr. Ch. (1870) N. F. 1. 102. Berl. Ber. (1874) **7**, 1618; (1876) **9**, 1655.

Zersetzungen der Meta-diazobenzoësäure.

Die Säureverbindungen der Meta-diazobenzoësäure sind wie die Säure selbst ziemlich unbeständig. Wie alle Diazoverbindungen explodiren sie beim Erhitzen. Beim Kochen des Nitrates mit Wasser entsteht Stickstoff, Salpetersäure und m-Oxybenzoësäure:

$$C_6H_4.(N_2.NO_3).COOH + H_2O = N_2 + HNO_3 + C_6H_4(OH).COOH.$$

Wird das Sulfat mit wenig conc. Schwefelsäure erwärmt, so entsteht eine Sulfosäure der m-Oxybenzoësäure:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\N_2.SO_4H\end{cases} = N_2 + C_6H_4\begin{cases}COOH\\OH\end{cases} + SO_3 = N_2 + C_6H_3\begin{cases}COOH\\OH\\SO_3H\end{cases},$$

in analoger Weise wie die Phenoldisulfosäure aus schwefelsaurem Diazobenzol und Schwefelsäure (§. 1748 und 1941). Anilin liefert mit den Verbindungen der Meta-diazobenzoësäure nach Griess [1]) das nicht näher untersuchte Diazobenzoësäure-amidobenzol: $C_6H_4\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown N = N.NH.C_6H_5\end{matrix}$, womit derjenige Körper identisch sein soll, welcher aus Diazobenzolsalz und m-Amidobenzoësäure [2]) $\left(= C_6H_4\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown NH.N = N.C_6H_5\end{matrix}\right)$ gebildet wird (§. 2183). Mit Dimethylanilin entsteht β-Dimethylamido-azobenzol-monocarbonsäure: $C_6H_4\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown N{=}N{-}C_6H_4.N(CH_3)_2\end{matrix}$ (§. 2167), mit Dimethyl-meta-amidobenzoësäure: Dimethylamido-azobenzoësäure (§. 2174). Wird die schwefelsaure Diazosäure über 300° erhitzt, so entsteht neben Stickstoff, freier Schwefelsäure und Sulfo-oxybenzoësäure noch eine sehr beständige, in Wasser unlösliche schwefelhaltige Säure: $C_{14}H_{10}SO_8$,

vielleicht: $\begin{matrix}C_6H_3\begin{cases}CO.OH\\OH\end{cases}\\ | \\ SO_2 \\ | \\ C_6H_3\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}\end{matrix}$. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Alkohol, in welchem das Golddoppelsalz suspendirt ist, entsteht Stickstoff, Schwefelgold, Benzoësäure, Chlorbenzoësäure und m-Disulfidbenzoësäure. Wenn man die wässrige Lösung von Salpetersäure-Meta-diazobenzoësäure mit einer Auflösung von Brom in Bromwasserstoffsäure versetzt, so fällt das Perbromid: $C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [3]N = N.Br.Br_2\end{cases}$, als Oel aus, erstarrt aber bald zu gelben Prismen. Beim Erhitzen für sich oder mit Alkohol liefert dieses Perbromid Meta-brombenzoësäure (§. 2100), mit Ammoniak geht es in Bromammonium und das Imid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]N_3\end{cases}$, über, welches in dünnen, bei 160° schmelzenden Blättchen krystallisirt, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist und gut krystallisirende Salze bildet. Dieses Imid entsteht auch beim Behandeln von Phenylhydrazincarbonsäure (§. 2184) mit salpetriger Säure

[1]) Berl. Ber. (1874) 7, 1618.
[2]) Griess, Ann. Ch. (1866) 137, 62.

von Nitro-amido-para-amidobenzoësäure (aus Chrysanissäure und Schwefelammonium, vergl. §. 2165) einleitet. Dieser Körper ist ziemlich beständig, da er sich nach Beilstein und Kellner ohne Zersetzung mit Säuren kochen lässt. Beim Kochen mit verdünntem Ammoniak soll Stickstoff entweichen und ein gelber, aus Alkohol in Blättchen krystallisirender Körper: $C_{14}H_{10}N_6O_5$ entstehen.

Diazo-amidobenzoësäuren.

2183. m-Diazo-amidobenzol-monocarbonsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]N=N-NHC_6H_5\end{cases}$ wird bei der Einwirkung von Anilin auf ein Salz der m-Diazobenzoësäure als ein hellgelber, krystallinischer Körper gebildet und stellt nach dem Trocknen über Schwefelsäure und einmaligem Umkrystallisiren aus Aether kleine gelbe Blättchen oder Körner dar, die sehr leicht in Aether, schwer in Alkohol löslich sind.

Hiermit soll nach Griess [1]) diejenige Verbindung identisch sein, welche bei der Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf m-Amidobenzoësäure entsteht, und welcher wohl die Formel: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH.N=N.C_6H_5\end{cases}$, zukommt. Griess schliesst die Identität der beiden Verbindungen aus der Gleichheit ihrer physikalischen Eigenschaften und der Zersetzungsproducte, die unten angeführt sind und ist daher geneigt, dem Körper die Constitution: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH=NH=NH.C_6H_5\end{cases}$, zu ertheilen.

Jedenfalls bedürfen diese Verhältnisse noch einer genaueren Untersuchung. Die Annahme der Griess'schen Anschauung ist jedoch nicht nothwendig, da die Bildung gleicher Zersetzungsproducte auch, wenn die beiden Substanzen die durch obige Formeln ausgedrückte Isomerie besitzen, eintreten kann.

Salzsäure verwandelt die beiden Säuren in m-Amidobenzoësäure, m-Oxybenzoësäure, m-Chlorbenzoësäure, Phenol, Anilin und Stickstoff. Beim Erhitzen auf Platinblech schmelzen sie und zersetzen sich dann unter heftiger Gasentwicklung, wobei ein brauner, amorpher, in Ammoniak löslicher Körper zurückbleibt.

Kalilauge und Ammoniak lösen die Säure mit gelber Farbe. Diese Lösungen geben mit allen Salzen der schweren Metalle unlösliche Niederschläge, von denen das Barytsalz, aus nicht zu verdünnten ammoniakalischen Lösungen erhalten, hellgelbe kleine rundliche Krystalle bildet. Das Platindoppelsalz fällt in gelblich weissen, rundlichen Blättchen nieder, wenn man die ätherische Lösung der Säure mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid versetzt.

Der Aethyläther: $C_{15}H_{15}N_3O_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]\ CO.OC_2H_5\\ [3]\ N{=}N.NH.C_6H_5\end{cases}$, bildet hellgelbe Blättchen oder nadelförmige Krystalle, welche sehr leicht von Alkohol und Aether aufgenommen werden. In Ammoniak und Kalilauge hingegen ist er unlöslich,

---

[1]) Ann. Ch. (1866) **137**, 62. Berl. Ber. (1874) **7**, 1619.

beim Kochen mit Mineralsäuren erleidet er Zersetzung. Das Platindoppelsalz des Aethers ist ein weissgelber, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag.

m-Diazo-m-amidobenzoësäure[1]: $C_{14}H_{11}N_3O_4 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]N=N-NH[3]\\ \qquad CO.OH[1]\end{cases}C_6H_4$. Die Säure entsteht bei der Einwirkung von Meta-diazobenzoësäure-nitrat auf Meta-amidobenzoësäure und wird daher auch als Zwischenproduct erhalten, wenn man in eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Meta-amidobenzoësäure salpetrige Säure einleitet, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr vermehrt, oder wenn man Meta-amidobenzoësäure mit Salpetrigsäure-äthyläther auf etwa 30° erwärmt. Die sich abscheidenden Krystalle werden durch Waschen mit Alkohol gereinigt. Die Säure bildet orangegelbe, geruch- und geschmacklose, mikroskopische Prismen oder krystallinische Körner, welche in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich sind. Beim Erhitzen über 180° verpufft sie. Wird die Säure mit starker Salzsäure erhitzt, so entsteht salzsaure Meta-amidobenzoësäure und Meta-chlorbenzoësäure neben Stickstoff:

$$C_{14}H_{11}N_3O_4 + 2HCl = N_2 + C_6H_4ClCO.OH + C_6H_4(NH_2).CO.OH.HCl.$$

Analog verhält sie sich gegen Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff- und Fluorwasserstoffsäure. Durch freies Chlor, Brom oder Jod, Jodcyan oder Jodäthyl wird sie in substituirte Benzoësäuren verwandelt. Beim Erhitzen mit wasserfreier Blausäure auf 100—120° erhielten Cunze und Hübner Amidobenzoësäure und braune Harze. Rauchende Salpetersäure zersetzt sie unter Feuererscheinung, gewöhnliche Salpetersäure giebt Trinitro-oxybenzoësäure. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Benzoësäure. Schweflige Säure liefert Metasulfobenzoësäure.

Die Meta-diazo-meta-amidobenzoësäure ist eine ziemlich starke zweibasische Säure, welche die Carbonate zersetzt. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Das Kali- und Natronsalz krystallisiren in Warzen. Das Ammoniaksalz: $C_{14}H_9N_3O_4(NH_4)_2$, bildet mikroskopische Nadeln, die beim Erwärmen ihrer Lösung leicht zersetzt werden. Hierbei entsteht neben Meta-amidobenzoësäure noch eine rothe, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Säure von der Zusammensetzung: $C_7H_5O_5$. Das Barytsalz und das Kalksalz sind gelblich weisse Niederschläge. Das Silber- und Kupfersalz sind in Wasser unlöslich.

Die Aether der Diazo-amidosäure entstehen aus den Aethern der Metamidobenzoësäure mit salpetriger Säure. Der Methyläther: $C_{14}H_9(CH_3)_2N_3O_4$, krystallisirt aus Alkohol in bei 160° schmelzenden lanzettförmigen Krystallen, der Aethyläther: $C_{14}H_9(C_2H_5)_2N_3O_4$, bildet feine, gelbe, bei 144° schmelzende Nadeln.

p-Diazo-p-amidobenzoësäure: $C_{14}H_{11}N_3O_4 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [4]N=N-NH[4]\\ \qquad CO.OH[1]\end{cases}C_6H_4$, bildet sich nach Wilbrand und Beilstein[2],

[1]) Griess, Ann. Ch. (1860) **113**, 334; (1861) **117**, 2. Cunze und Hübner, ibid. (1865) **135**, 107.

[2]) Ann. Ch. (1863) **128**, 269.

wenn man eine gesättigte alkoholische Lösung von p-Amidobenzoësäure mit einer Lösung von Salpetrigsäure-äthyläther (Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist) übergiesst. Die Säure scheidet sich hierbei als ein gelber krystallinischer Körper ab.

Sobald die Menge desselben auf Zusatz einer neuen Portion Salpetrigsäureäther nicht mehr zunimmt, filtrirt man ab und wäscht so lange mit Alkohol aus, bis letzterer nicht mehr gefärbt abläuft.

Die Para-diazo-para-amidobenzoësäure bildet ein orangegelbes, fein krystallinisches Pulver, welches unlöslich in Wasser, sehr wenig in kaltem, etwas löslich in heissem Alkohol ist. Beim Erwärmen mit conc. Salzsäure liefert sie p-Chlorbenzoësäure, salzsaure p-Amidobenzoësäure und Stickstoff.

Ausser den oben genannten beiden Säuren von der Formel: $C_{14}H_{11}N_3O_4$, sind noch zwei nicht näher untersuchte unsymmetrische Isomere bekannt, welche Griess [1]) einerseits aus Para-diazobenzoësäure und Meta-amidobenzoësäure, andrerseits aus Meta-diazobenzoësäure und Para-amidobenzoësäure erhalten hat. Denselben würde folgende Constitution zukommen: p-Diazo-m-amidobenzoësäure:

$$\mathrm{C_6H_4}\left\{\begin{array}{l}{[1]}\ \mathrm{CO.OH}\\ {[4]}\ \mathrm{N = N - NH}\ [3]\\ \qquad\quad \mathrm{CO.OH}\ [1]\end{array}\right\}\mathrm{C_6H_4};$$

m-Diazo-p-amidobenzoësäure:

$$\mathrm{C_6H_4}\left\{\begin{array}{l}{[1]}\ \mathrm{CO.OH}\\ {[3]}\ \mathrm{N = N - NH}\ [4]\\ \qquad\quad \mathrm{CO.OH}\ [1]\end{array}\right\}\mathrm{C_6H_4}.$$

o-Diazo-m-chlorbenzoësäure-o-amido-m-chlorbenzoësäure:

$$\mathrm{C_6H_3}\left\{\begin{array}{l}{[1]}\ \mathrm{CO.OH}\\ {[3]}\ \mathrm{Cl}\\ {[6]}\ \mathrm{N = N - NH}\ [6]\\ \qquad\qquad\quad \mathrm{Cl}\ [3]\\ \qquad\quad \mathrm{CO.OH}\ [1]\end{array}\right\}\mathrm{C_6H_3}$$

, entsteht nach Cunze und Hübner [2]) beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von β-Amido-chlorbenzoësäure und bildet ein rothgelbes, fein krystallinisches Pulver.

Verhalten der isomeren Diamidobenzoësäuren gegen salpetrige Säure.

Die vier isomeren Diamidobenzoësäuren zeigen gegen salpetrige Säure kein einheitliches Verhalten; es ist vielmehr hinsichtlich dieser Reaction ein bemerkenswerther Unterschied zwischen der α- und δ-Säure einerseits und der β- und γ-Säure andererseits beobachtet worden.

Lässt man salpetrigsaures Natrium auf eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von salzsaurer α-Diamidobenzoësäure [3]) (§. 2146) einwirken, so entweicht Stickstoff, und eine rothbraune amorphe Substanz wird nach einiger Zeit ausgeschieden. Wird hingegen eine neutrale Lösung von salzsaurer α-Diamidobenzoësäure mit einer Lösung von Natriumnitrit zusammengebracht, so erstarrt das Reactionsproduct zu einem gelben Krystallbrei, aus dem durch Abfiltriren und Umkrystallisiren aus warmem Wasser ein in langen Nadeln oder schmalen Blättchen krystallisirender Körper erhalten werden konnte.

---

[1]) Zeitschr. f. Ch. (1864) 7, 462.

[2]) Ann. Ch. (1865) 135, 114.

[3]) Griess, J. pr. Ch. (1872) N. F. 5, 238. Berl. Ber. (1872) 5, 200.

Dieser besitzt die Zusammensetzung: $C_{14}H_{13}N_5O_4$. Er verbindet sich nicht mit Alkalien, wohl aber mit Säuren zu gut krystallisirenden Salzen. Von diesen krystallisirt das salzsaure Salz in leicht löslichen sechsseitigen Blättchen. Der Körper: $C_{14}H_{13}N_5H_4$, zeigt noch das Verhalten einer Diazo- resp. Diazo-amidoverbindung. Er verpufft beim Erhitzen und erleidet beim Kochen mit Wasser Zersetzung.

Ganz verschieden[1]) von der α- und, wie unten gezeigt werden wird, auch von der δ-Diamidobenzoësäure verhalten sich die β-Säure (§. 2147) und die γ-Säure (§. 2148). Vermischt man nämlich deren Lösungen, selbst wenn diese stark verdünnt sind, gleichgültig ob sie überschüssige Salzsäure enthalten oder nicht, mit der Lösung eines salpetrigsauren Salzes, so werden die entsprechenden Diazo-amidosäuren in Form von Krystallen abgeschieden. Beide besitzen die Zusammensetzung: $C_7H_5N_3O_2 = C_6H_3 \begin{cases} CO.OH \\ N = N \\ NH \end{cases}$.

Die aus der β-Diamidobenzoësäure entstehende Verbindung krystallisirt in kurzen weissen Nadeln, die kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser löslich sind. Sie ist nicht ohne Zersetzung sublimirbar. Ihr Barytsalz: $(C_7H_4N_3O_2)_2Ba + 4H_2O$, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in sehr feinen weissen Nadeln.

Die entsprechende γ-Verbindung: $C_7H_5N_3O_2$, bildet lange, feine, seideglänzende Nadeln, die in Wasser etwas löslicher als die β-Säure sind. Sie ist ebenfalls nicht unzersetzt sublimirbar. Das Barytsalz: $(C_7H_4N_3O_2)_2Ba + 2H_2O$, ist sehr schwer in kaltem, ziemlich in heissem Wasser löslich und krystallisirt in Nadeln.

Mit diesen „inneren" Diazo-amidosäuren von der Formel: $C_7H_5N_3O_2$, sind die oben (§§. 2179, 2180 und 2181) erwähnten Imide: $C_6H_4 \begin{cases} CO.OH \\ N_3 \end{cases}$, welche mit Ammoniak aus den Perbromiden der Diazobenzoësäuren entstehen, isomer.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der δ-Diamidobenzoësäure zu salpetriger Säure. Nicht zu verdünnte Lösungen von δ-Diamidobenzoësäure oder ihrer Verbindungen liefern mit jenem Reagens einen braunrothen, amorphen Niederschlag, welcher in alkalischen Flüssigkeiten löslich ist und aus diesen Lösungen durch Säuren wieder abgeschieden werden kann. Lässt man salpetrige Säure auf sehr verdünnte Lösungen der δ-Diamidobenzoësäure einwirken, so entsteht dieser Niederschlag nicht, die Flüssigkeit färbt sich aber je nach der Menge der darin gelösten Verbindung mehr oder weniger gelb. Diese Reaction ist äusserst empfindlich, so dass selbst noch Spuren von δ-Diamidobenzoësäure vermittelst derselben aufgefunden werden können. Aber auch umgekehrt kann man sich dieser Reaction zur Nachweisung sehr kleiner Mengen salpetriger Säure bedienen. Nach den Beobachtungen von Griess ergiebt sich, dass auf diese Weise noch 1 Th. salpetrige Säure in der 5millionenfachen Menge Wasser gelöst, d. i. $^1/_5$ Mgrm. im Liter, noch entdeckt werden kann. Griess hat daher diese Reaction nicht allein zum schnellen Nachweis von salpetriger Säure in Quell-, Regen- und Flusswasser empfohlen, sondern auch eine Methode[2]) zur quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure darauf gegründet.

Zu letzterem Zwecke ist in höherem Maasse noch das leichter zugängliche

---

[1]) J. pr. Ch. (1872) N. F. **5**, 239.

[2]) Griess, Ann. Ch. (1870) **154**, 334.

m-Phenylendiamin [1]) geeignet, welches, wie oben angeführt, durch Destillation der δ-Diamidobenzoësäure mit Baryt erhalten werden kann, bequemer aber durch Reduction des m-Dinitrobenzols — und so auch im Grossen — dargestellt wird. Die Empfindlichkeit dieses Körpers gegen salpetrige Säure ist nach den Angaben von Griess sogar doppelt so gross, als die der δ-Diamidobenzoësäure. Zum Nachweis und zur Bestimmung von salpetriger Säure ist auch, wenn gleich in bedeutend geringerem Maasse als die beiden oben genannten Körper, das bei 99° schmelzende und bei 280° siedende o-p-Toluylendiamin: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]\ CH_3 \\ [2]\ NH_2 \\ [4]\ NH_2 \end{array} \right.$, (§. 1704) geeignet, in welchem ebenfalls, wie in der δ-Diamidobenzoësäure und in dem m-Phenylendiamin, die Amidogruppen in der Meta-stellung stehen. Das o- und das p-Phenylendiamin sind zu dem angegebenen Zwecke hingegen unbrauchbar.

Die Reaction (Gelbfärbung), welche beim Zusammenbringen sehr verdünnter Lösungen von m-Phenylendiamin und salpetriger Säure auftritt, beruht auf der Bildung von Triamido-azobenzol: $C_{12}H_{13}N_5$, eines Farbstoffes, der den Hauptbestandtheil des sog. Phenylenbrauns oder Vesuvins ausmacht. Die Entstehung dieses Körpers aus m-Phenylendiamin und salpetriger Säure ist vielleicht der des Amido-azobenzols aus Anilin, resp. aus Anilin und Diazobenzolsalzen, vergl. §. 1788, analog und verläuft in 2 Phasen. Es bildet sich zunächst ein dem Diazoamidobenzol: $C_6H_5 - N = N - NH.C_6H_5$, entsprechendes Zwischenproduct: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]\ NH_2 \qquad\quad NH_2\ [1] \\ [3]\ N = N - NH\ [3] \end{array} \right\} C_6H_4$, welches durch intramoleculare Umlagerung in Triamido-azobenzol: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]\ NH_2 \\ [3]\ N = N\ [4] \\ \qquad NH_2\ [2] \\ \qquad NH_2\ [1] \end{array} \right\} C_6H_3$, übergeht.

Es ist nun höchst wahrscheinlich, dass die oben erwähnte braune amorphe Säure, welche bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf δ-Diamidobenzoësäure gebildet wird, in analoger Weise wie das Amido-azobenzol und Triamido-azobenzol entsteht und eine diesen Körpern entsprechende Constitution besitzt. Sie wäre demgemäss als eine Triamido-azobenzoësäure: $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]\ CO.OH \\ [3]\ NH_2 \\ [5]\ N = N\ [2] \\ \qquad NH_2\ [5] \\ \qquad NH_2\ [3] \\ \qquad COOH\ [1] \end{array} \right\} C_6H_2$, aufzufassen.

Bemerkenswerth ist nun auch, dass salpetrige Säure mit α-Diamidobenzoësäure eine Verbindung: $C_{14}H_{13}N_5O_4$, hervorbringt (§. 2146), welche zum Unterschiede von der obigen, aus der δ-Säure erzeugten, sich nicht mit Basen, wohl aber mit Säuren vereinigt. Ausserdem ist der aus der α-Säure hervorgehende Körper durch seine leichte Zersetzlichkeit ausgezeichnet. Hieraus ergiebt sich, dass er keine Triamido-azobenzoësäure ist, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach den Diazo-amidoverbindungen der Benzoësäure angehört.

Was das Verhalten der Triamidobenzoësäure (§. 2150) gegen salpetrige Säure anbetrifft, so liegt darüber nur eine Angabe von H. Salkowski [2]) vor, nach

---

[1]) Griess, Berl. Ber. (1878) **11**, 624; Preusse und Tiemann, ibid. (1878) **11**, 627; vergl. auch die Naphtalin-azobenzolsulfosäure P. Griess, ibid. (1879) **12**, 427.

[2]) Ann. Ch. (1872) **163**, 16.

welcher salzsaure Triamidobenzoësäure mit salpetrigsaurem Kali einen ziegelrothen Niederschlag unter gleichzeitiger Gasentwicklung hervorbringt.

Hydrazinbenzoësäuren.

2184. o-Hydrazinbenzoësäure[1]): $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]NH.NH_2\end{cases}$. Diese Säure entsteht in derselben Weise aus der Anthranilsäure (§. 2134) wie das Phenylhydrazin: $C_6H_5.NH.NH_2$, aus dem Anilin.

Darstellung. Man löst 1 Th. reine salzsaure Anthranilsäure in 8 Th. Wasser und 1 Th. Salzsäure von 1,14 spec. Gew. und verwandelt sie unter Abkühlung durch Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit in die Diazoverbindung. Die klare Lösung derselben trägt man in eine concentrirte, schwach alkalische Lösung von überschüssigem Natriumsulfit ein, wobei das Gemisch anfangs eine dunkelrothe, dann eine gelbe Farbe annimmt, und behandelt sie nach dem Ansäuern mit Essigsäure in ganz gelinder Wärme bis zur Entfärbung mit Zinkstaub. Das so erhaltene sehr lösliche hydrazinsulfosaure Salz wird nach dem Filtriren durch Einleiten von Salzsäuregas unter starker Abkühlung in das salzsaure Salz der Hydrazinbenzoësäure übergeführt, welches in Salzsäure sehr schwer löslich ist und sich nebst Chlornatrium fast vollständig abscheidet. Um die freie Säure zu erhalten, wird die gewonnene Krystallmasse durch Waschen mit Wasser von Kochsalz befreit und hierauf aus wenig warmem Wasser umkrystallisirt, wobei eine geringe Menge von Ortho-diazobenzoësäure-imid (Schmp. 144—145°) zurückbleibt. Die bei längerem Stehen aus dem Filtrat ausgeschiedene Krystallmasse, welche aus salzsaurer Hydrazinbenzoësäure besteht, wird in wenig warmem Wasser gelöst und durch Natriumacetat zersetzt, wobei die schwer lösliche o-Hydrazinbenzoësäure als weisser krystallinischer Niederschlag ausfällt.

Die Ortho-hydrazinbenzoësäure ist ziemlich leicht in heissem Wasser, schwerer in Alkohol und Aether löslich (Unterschied von Anthranilsäure) und bildet feine Nadeln. Sie zeigt gegen Oxydationsmittel das Verhalten primärer Hydrazine und wird bereits in der Kälte unter lebhafter Gasentwicklung von Fehling'scher Lösung, Quecksilber- und Silbersalzen zersetzt. Unter Abspaltung von Wasser geht sie leicht in das o-Benzoylhydrazid oder o-Hydrazinbenzoësäure-anhydrid über.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich. Durch basisch essigsaures Blei wird die o-Hydrazinbenzoësäure vollständig gefällt. Das salzsaure Salz: $C_6H_4<^{CO.OH}_{NH.NH_2.HCl}$, ist leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol, fast nicht in Aether löslich und krystallisirt in feinen weissen Nadeln. Durch conc. Salzsäure wird es aus der wässrigen Lösung ziemlich vollständig gefällt.

o-Benzoylhydrazid (o-Hydrazinbenzoësäure-anhydrid): $C_6H_4\begin{cases}[1]CO-\\ [2]NH-NH\end{cases}$. Dieser Körper kann als inneres Amid der o-Hydrazinbenzoësäure betrachtet werden, das unter Wasseraustritt durch Condensation zweier in Ortho-Stellung befindlichen Seitenketten sich bildet und zu vielen

[1]) E. Fischer, Berl. Ber. (1880) 13, 679.

anderen ortho-condensirten Benzolderivaten, besonders zum Isatin in naher Beziehung steht:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO\diagdown\\ [2]NH—NH\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}[1]CO.CO\\ [2]NH\diagup\end{cases}$$

o-Benzoylhydrazid — Isatin.

Das o-Benzoylhydrazid kann man demnach auffassen als ein Isatin, in dem die eine CO-Gruppe durch eine NH-Gruppe ersetzt ist. Es entsteht schon, wenn eine alkalische Lösung der Säure mit überschüssiger Essigsäure oder starker Salzsäure erwärmt wird. Der wässrigen Lösung kann das o-Benzoylhydrazid mit Aether entzogen werden. Zur Darstellung grösserer Mengen erhitzt man reine trockne o-Hydrazinbenzoësäure in einer Kohlensäureatmosphäre im Oelbade rasch auf 220—230°, bis die Masse vollständig geschmolzen ist. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol bei Gegenwart von Thierkohle gereinigt, bildet das Anhydrid fast farblose, in Alkohol, Aether und Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle, welche bei vorsichtigem Erhitzen schmelzen und in feinen weissen Nadeln sublimiren. Bei der Destillation tritt theilweise Zersetzung ein. Das Anhydrid besitzt keine basischen Eigenschaften mehr, dagegen den Charakter einer starken, beständigen Säure. Von Alkalien wird es leicht gelöst; es zersetzt die Carbonate der alkalischen Erden. Gegen oxydirende Agentien ist die Verbindung weit beständiger, als die gewöhnlichen Hydrazinbasen. Sie wird selbst beim Kochen mit alkalischer Kupferlösung oder mit Quecksilberoxyd nicht verändert. Silbernitrat erzeugt in der wässrigen Lösung einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag eines Silbersalzes, welches in der Kälte beständig ist, aber beim Kochen der Lösung Zersetzung erleidet. Durch ammoniakalische Silberlösung wird das Anhydrid bereits in der Kälte unter Gasentwicklung und Abscheidung eines Silberspiegels zersetzt.

m-Hydrazinbenzoësäure: $C_7H_8N_2O_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH.NH_2\end{cases}$, wurde 1876 von Griess [1]) entdeckt.

Darstellung. Wenn man in eine kalte concentrirte Lösung von 2 Th. neutralem schwefligsaurem Kalium 1 Th. mit Wasser verriebene salpetersaure Meta-diazobenzoësäure einträgt, die Lösung einige Minuten gelinde erwärmt und dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt, so setzt sich beim Erkalten meta-diazobenzoë-sulfosaures Kalium: $C_6H_4<^{CO.OH}_{N=N.SO_3K}$, in hellgelben, langen, schmalen, beim Erhitzen verpuffenden Blättern ab. Dieses Salz geht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure, Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff, Versetzen mit Ammoniak und Ansäuern mit Salzsäure in die obige Säure über, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Hülfe von Thierkohle gereinigt wird. Oder man reducirt das obige Kaliumsalz zunächst mit Zink und Essigsäure und zersetzt das entstehende hydrodiazobenzoë-sulfosaure Kalium mit Salzsäure.

Eigenschaften. Die Säure ist schwer in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich und schmilzt bei 186° unter Zersetzung. Sie reducirt

[1]) Berl. Ber. (1876) 9, 1657.

wie das Phenylhydrazin [1]) Fehling'sche Lösung, mit salpetriger Säure liefert sie Diazobenzoësäure-imid, mit salpetersaurem Diazobenzol: Diazobenzoësäure-imid, Diazobenzolimid, Anilin und Meta-amidobenzoësäure.

Wie die Meta-amidobenzoësäure vereinigt sie sich mit Säuren und Basen. Die Salzsäureverbindung: $C_7H_8N_2O_2.HCl$, ist schwer in kaltem Wasser und Salzsäure, leicht in heissem Wasser löslich und bildet weisse Nadeln oder Blättchen. Das Barytsalz: $(C_7H_7N_2O_2)_2Ba + 4H_2O$, bildet in Wasser sehr leicht lösliche Warzen.

F. Sulfoderivate der Benzoësäure.

2185. Die Sulfoderivate der Benzoësäure schliessen sich in Betreff ihrer Bildungsweisen und ihres Verhaltens eng an die früher (§. 1885—1959) besprochenen analogen Verbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe und Phenole an.

$C_6H_5.SH$	$C_6H_4<^{CO.OH}_{SH}$
Benzolsulfhydrat.	Thihydrobenzoësäure.
$\begin{matrix}C_6H_5.S\\C_6H_5.S\end{matrix}>$	$\begin{matrix}C_6H_4<^{CO.OH}_{S}\\C_6H_4<^{S}_{CO.OH}\end{matrix}>$
Benzoldisulfid.	Disulfidbenzoësäure.
$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>SO_2$	$\begin{matrix}C_6H_4<^{CO.OH}\\SO_2\\C_6H_4<_{CO.OH}\end{matrix}$
Sulfobenzid.	Sulfobenziddicarbonsäure.
$C_6H_5.SO_3H$	$C_6H_4<^{CO.OH}_{SO_3H}$
Benzolsulfosäure.	Sulfobenzoësäure.

Eine der Benzolsulfinsäure: $C_6H_5.SO_2H$, entsprechende Verbindung selbst ist aus der Benzoësäure noch nicht dargestellt worden. Man hat nur ein Bromderivat einer derartigen Säure bis jetzt erhalten (§. 2195). Ebenso wenig kennt man dem Phenylsulfid: $(C_6H_5)_2S$, analoge Derivate der Benzoësäure.

Thihydrobenzoësäuren und Disulfidbenzoësäuren.

2186. Carius [2]) gab an, dass bei der Einwirkung von Schwefelkalium auf das aus Salicylsäure und Fünffachchlorphosphor erhaltene Rohproduct eine in Wasser unlösliche Säure von der Zusammensetzung: $C_7H_6SO_2$, entsteht, die er als Monosulfosalicylsäure bezeichnete. Hübner und Upmann [3]) beobachteten hingegen, dass die Ortho-chlorbenzoësäure durch Schwefelkalium nicht verändert wurde und sprachen die Ansicht aus, dass Carius keine Thihydrobenzoësäure: $C_6H_4<^{COOH}_{SH}$, sondern eine Thiosalicylsäure:

---

[1]) E. Fischer, Ann. Ch. (1878) **190**, 67.
[2]) Ann. Ch. (1864) **129**, 11.
[3]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 553; (1870) N. F. **6**, 292.

$C_6H_4<^{COSH}_{OH}$, unter Händen gehabt hätte. Dieselben erhielten nun durch Reduction von Meta-sulfobenzoylchlorid mit Zinn und Salzsäure eine bei 242—244° schmelzende Säure, welche sie für die gesuchte Thihydrobenzoësäure hielten. Dagegen zeigte schon kurze Zeit darauf Griess [1], dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf salpetersaure Meta-diazobenzoësäure oder auf das Golddoppelsalz der Meta-diazobenzoësäure eine mit der von Hübner und Upmann dargestellten identische Verbindung gebildet wird, der jedoch nicht die Formel: $C_7H_6SO_2$, sondern: $C_{14}H_{10}S_2O_4$, zukommt. 1874 wies Frerichs [2]) nach, dass zwar bei der Reduction von Meta-sulfobenzoylchlorid die Thihydrobenzoësäure gebildet wird, dass dieselbe aber leicht durch Oxydation in die Säure von Hübner und Upmann und Griess übergeht. Letztere Verbindung wurde früher als Dithiobenzoësäure bezeichnet; im Folgenden ist sie als Disulfidbenzoësäure resp. als Meta-disulfidbenzoësäure beschrieben, um so eine Verwechslung mit dem früher (§. 2073) Dithiobenzoësäure genannten Körper: $C_6H_5.CS.SH$, zu vermeiden.

Ausser der m-Thihydrobenzoësäure (Frerichs), der Meta- und Paradisulfidbenzoësäure (Hübner und Upmann, Griess, Ador, von Lennep) sind noch einige substituirte Säuren bekannt.

Die Thihydrosäuren verhalten sich gegen die Salzlösungen der Metalle Silber, Blei und Quecksilber ganz analog dem Benzolsulfhydrat und ähnlichen Sulfhydraten, indem sie damit schwer lösliche Niederschläge liefern, in welchen das betreffende Metall an Schwefel gebunden ist. Sie unterscheiden sich dadurch wesentlich von den Disulfidsäuren, welche letztere in ihrem Verhalten sich ganz an früher abgehandelte Disulfide anschliessen.

Thihydrobenzoësäuren.

2187. m-Thihydrobenzoësäure: $C_7H_6SO_2 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]SH\end{cases}$. Diese Verbindung wurde von Frerichs [3]) durch Reduction von Meta-sulfobenzoylchlorid (§. 2192) mit Zinn und Salzsäure gewonnen:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.Cl\\ SO_2Cl\end{cases} + 6H + H_2O = C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\ SH\end{cases} + 2H_2O + 2HCl.$$

Zur Darstellung trägt man das durch Waschen mit Wasser von Phosphoroxychlorid befreite Sulfochlorid in Salzsäure ein, in welcher durch Zinn eine lebhafte Wasserstoffentwicklung erzeugt wird. Es scheidet sich anfangs etwas Disulfidbenzoësäure ab, welche bei der weiteren Einwirkung des Wasserstoffs sich löst. Schliesslich filtrirt man unter Luftabschluss in einen Kolben, der womöglich das ganze Filtrat fasst, und lässt erkalten. Die erhaltenen Krystalle werden durch Sublimation im Kohlensäurestrom gereinigt.

Die Meta-thihydrobenzoësäure ist ziemlich leicht in Wasser, leichter in Alkohol löslich und bildet, in einem trocknen Strom von Kohlensäure ver-

[1]) J. pr. Ch. (1870) N. F. 1, 102.
[2]) Berl. Ber. (1874) 7, 793.
[3]) Berl. Ber. (1874) 7, 793. Inaug.-Dissert., Göttingen 1874.

flüchtigt, farblose, zarte, bei 146—147° schmelzende, flache Nadeln. In feuchtem Zustande geht sie an der Luft leicht in die entsprechende Disulfidsäure über. Dieselbe Oxydation erleidet sie durch Bromwasser. Die trockne Säure wird beim Liegen an der Luft nicht verändert.

Sie ist eine starke Säure, die die kohlensauren Salze zersetzt. Ihre Salze sind sehr schwierig darstellbar, weil sie leicht Zersetzung erleiden. Da sie eine Carboxylgruppe und die SH-Gruppe enthält, so liefert sie zwei verschiedene Arten von Salzen.

In den Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden ist der Wasserstoff der Carboxylgruppe durch die einzelnen Metalle vertreten, während bei den Silber-, Kupfer-, Blei- und Quecksilbersalzen die Metalle mit dem Schwefelatom verbunden sind.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln. Das 2½ Mol. H_2O enthaltende Barytsalz ist ein hellgelber Niederschlag. Das Kupfersalz: $C_6H_4\begin{cases}CO.O\\S.Cu\end{cases}\!\!> + H_2O$, oder: $C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\S.Cu.OH\end{cases}$, ist ein grüner Niederschlag. Es entsteht, sowie das citronengelbe Silbersalz: $C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\S.Ag\end{cases}$, auf Zusatz der betreffenden Metalllösungen zu dem Ammoniaksalz der Säure. Das Bleisalz und das Quecksilbersalz entstehen jedoch direct auf Zusatz der Metalllösungen zu einer wässrigen oder alkoholischen Lösung der m-Thihydrobenzoësäure. Das erstere (citronengelber Niederschlag) hat die Zusammensetzung: $C_6H_4\begin{cases}CO.O\\S.Pb\end{cases}\!\!> + 3H_2O$, oder: $C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\S.Pb.OH\end{cases} + 2H_2O$, das letztere bildet feine Nadeln, welche die Formel: $(C_6H_4.CO_2H.S)_2Hg$, besitzen.

m-Brom-p-thihydrobenzoësäure: $C_7H_5BrSO_2 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\[3]Br\\[4]SH\end{cases}$, wurde von Frerichs[1]) durch Reduction des Meta-brom-para-sulfobenzoylchlorids mit Zinn und Salzsäure unter den bei der Thihydrobenzoësäure angegebenen Vorsichtsmassregeln dargestellt. Die Säure bildet zarte farblose Krystallblätter, die wenig in Wasser löslich sind und bei 192—194° schmelzen. Sie ist unzersetzt flüchtig; bei der Oxydation geht sie in Di-meta-brom-di-para-sulfidbenzoësäure über.

Das Bleisalz: $C_6H_3BrCO_2.S(Pb.OH) + 2H_2O$, oder: $C_6H_3Br\begin{cases}CO_2\\S\end{cases}\!\!>Pb + 3H_2O$, ist ein citronengelber, in Wasser unlöslicher krystallinischer Niederschlag. Das Kupfersalz ist ein grüner, das Barytsalz ein farbloser krystallinischer Niederschlag.

o-Amido-m-thihydrobenzoësäure[2]): $C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\[3]SH\\[6]NH_2\end{cases}$, bildet sich bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf β-Nitro-brombenzoësäure und stellt ein

[1]) Berl. Ber. (1874) 7, 795.
[2]) Ann. Ch. (1867) **148**, 241.

gelblich grünes, krystallinisches, elektrisches Pulver dar, welches unlöslich in Wasser, schwer in Schwefelkohlenstoff, leichter in heissem Alkohol löslich ist.

Das Barytsalz enthält 3 Mol. Krystallwasser (Cunze und Hübner).

Disulfidbenzoësäuren.

2188. m-Disulfidbenzoësäure (Meta-dithiobenzoësäure): $C_{14}H_{10}S_2O_4 = \begin{matrix} C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]S\end{cases} \\ C_6H_4\begin{cases}[3]S\\ [1]CO.OH\end{cases}\end{matrix}>$, entsteht bei der Oxydation von Meta-thihydrobenzoësäure mit Bromwasser, auch schon beim Liegen letzterer Säure in feuchtem Zustande an der Luft und bildet sich daher auch, wenn m-Sulfobenzoylchlorid ohne besondere Vorsichtsmassregeln, resp. nicht lange genug reducirt wird (Hübner und Upmann[1]), als Nebenproduct (Frerichs[2]). Griess[3]) erhielt sie beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in salpetersaure Meta-diazobenzoësäure neben einer andern schwefelhaltigen, nicht krystallisirenden Säure von hohem Moleculargewichte oder in Alkohol, in welchem das Golddoppelsalz der Meta-diazobenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [3]N_2Cl.AuCl_3\end{cases}$, vertheilt ist, neben Benzoësäure und Metachlorbenzoësäure. In kleiner Menge wird sie auch neben Benzoësäure und Isophtalsäure (Hauptproduct) beim Schmelzen von sulfobenzoësaurem Kalium mit ameisensaurem Natrium gebildet (Ador[4]), V. Meyer[5]).

Die Säure ist kaum in Wasser, nur sehr schwer in Alkohol löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in kurzen, zarten, bei 246—247° schmelzenden Nadeln, die unter dem Mikroskop keilförmig zugespitzt erscheinen. Durch heisse Salpetersäure wird sie unter Entwicklung rother Dämpfe zersetzt und liefert, wie es scheint, zwei neue Säuren.

Salze und Aether. Das in Wasser und auch in Alkohol lösliche Ammoniaksalz bildet durch Abdampfen abgeschieden eine körnig krystallinische Masse, die 2 Mol. Krystallwasser enthält.. Wird dasselbe in etwa der 25fachen Menge Wasser gelöst und heiss mit Chlorbaryum versetzt, so krystallisirt beim Erkalten das Barytsalz in kleinen, weissen, prismatischen Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich sind. Es enthält 3 Mol. Krystallwasser, wovon es über Schwefelsäure $^1/_2$ Mol. verliert. Das Kalksalz enthält 3 Mol. H_2O. Das basische Kupfersalz: $C_{12}H_8S_2(CO_2Cu.OH)_2 + 5H_2O$, das Bleisalz: $C_{14}H_8S_2O_4Pb + H_2O$, Silbersalz, Zinksalz und Eisensalz sind in Wasser fast unlösliche Niederschläge.

Der Aethyläther ist ein in Wasser unlösliches, in Alkohol leicht lösliches Oel.

---

1) Hübner und Upmann, Zeitschr. f. Ch. (1870) N. F. 6, 292.
2) Frerichs, Berl. Ber. (1874) 7, 793.
3) Griess, J. pr. Ch. (1870) N. F. 1, 102.
4) Ador, Berl. Ber. (1871) 4, 622.
5) V. Meyer, ibid. (1873) 6, 1150.

p-Disulfidbenzoësäure: $C_{14}H_{10}S_2O_4 = \begin{matrix} C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH \\ [4]S \end{cases} \\ C_6H_4\begin{cases}[4]S \\ [1]CO.OH \end{cases}\end{matrix}$ (S>S), wurde von Röters van Lennep[1]) durch Reduction der Di-meta-brom-para-disulfidbenzoësäure mit Natriumamalgam erhalten. Sie ist sehr schwer in Wasser, besser in Alkohol löslich und schmilzt bei 206°.

Das Zinksalz ist in Wasser löslich, das Bleisalz unlöslich.

Di-m-brom-p-disulfidbenzoësäure[2]): $C_{14}H_8Br_2S_2O_4 = \begin{matrix} C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH \\ [3]Br \\ [4]S \end{cases} \\ C_6H_3\begin{cases}[4]S \\ [3]Br \\ [1]CO.OH \end{cases}\end{matrix}$ (S>S), entsteht durch Oxydation der Meta-brom-para-thihydrobenzoësäure und wurde von Hübner und Upmann zuerst erhalten, dann von Röters van Lennep und Hübner näher untersucht. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus letzterem in langen, bei 242—243° schmelzenden Nadeln. Beim Behandeln mit Natriumamalgam geht sie in Para-thihydrobenzoësäure resp. p-Disulfidbenzoësäure über.

Das Barytsalz, Kalksalz, Zinksalz und Bleisalz der Di-meta-brom-para-disulfidbenzoësäure sind in Wasser unlösliche Verbindungen.

Di-p-brom-m-disulfidbenzoësäure: $\begin{matrix} C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH \\ [4]Br \\ [3]S \end{cases} \\ C_6H_3\begin{cases}[3]S \\ [4]Br \\ [1]CO.OH \end{cases}\end{matrix}$ (S>S), wurde von Böttinger[3]) neben Sulfi-brombenzoësäure und Sulfi-brombenzaldehyd bei der Einwirkung von Zinkstaub auf die Chloride der δ-Brom-sulfobenzoësäure (§. 2195) erhalten. Sie ist kaum in Wasser und Eisessig, leichter in Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 229—230°.

Sulfobenzidcarbonsäuren. 2189.

p-Sulfobenzidcarbonsäure: $C_{13}H_{10}SO_4 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH \\ [4]SO_2.C_6H_5\end{cases}$. Diese Säure entsteht nach Michael und Adair[4]), wenn man das seiner Constitution nach zwischen dem Sulfobenzid (§. 1908) und Sulfotoluid (§. 1931) stehende Phenyl-tolylsulfon in viel Wasser mit der theoretischen Menge Kaliumpermanganat bis zur Entfärbung der Lösung kocht, die Lösung des Kaliumsalzes

[1]) Inaug.-Dissert., Göttingen 1870, 30; vergl. auch Remsen, Ann. Ch. (1875) 178, 291.

[2]) Hübner und Upmann, Zeitschr. f. Ch. (1870) N. F. 6, 295. Röters van Lennep und Hübner, ibid. (1871) N. F. 7, 69.

[3]) Berl. Ber. (1876) 9, 1787.

[4]) Michael und Adair, Berl. Ber. (1879) 11, 119.

von dem abgeschiedenen Mangandioxyd und unzersetzter Substanz durch Filtration befreit und das Filtrat ansäuert.

Michael und Adair erhielten sowohl beim Behandeln von Benzolsulfosäure und Toluol, als beim Behandeln von p-Toluolsulfosäure und Benzol mit Phosphorsäureanhydrid zwei identisch zusammengesetzte, bei 124°,5 schmelzende Substanzen, die sie als Phenyl-p-tolylsulfon bezeichnen. In Folge der nachgewiesenen Identität der auf diesen beiden Wegen erhaltenen Körper sind Michael und Adair der Ansicht, dass durch diese zwei verschiedenen Bildungsweisen, im Falle keine moleculare Umlagerung dabei stattgefunden hat, die Annahme von einem vier- oder von einem sechswerthigen Schwefelatom im Phenyl-tolylsulfon nothwendig werde (§§. 1901, 1908, 1931).

Wird dieses Sulfon in viel Wasser mit der theoretischen Menge Kaliumpermanganat bis zur Entfärbung der Lösung gekocht, so entsteht das Kaliumsalz der Para-sulfobenzidcarbonsäure, welches durch Filtration von dem abgeschiedenen Mangandioxyd und unzersetzter Substanz befreit beim Ansäuern mit Salzsäure die freie Säure liefert. Dieselbe ist unlöslich in kaltem Wasser, sie löst sich wenig in heissem Wasser, leichter in Alkohol, Benzol und Eisessig, am leichtesten in Nitrobenzol. Aus Alkohol krystallisirt sie in kleinen weissen, über 300° schmelzenden Prismen.

Die Salze der Alkalien sind leicht, die des Bleis, Kupfers und Silbers schwer in Wasser löslich.

Di-p-sulfobenzidcarbonsäure: $C_{14}H_{10}SO_6 = \begin{matrix} C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [4]\end{cases} \\ C_6H_4\begin{cases}[4]\\ [1]CO.OH\end{cases}\end{matrix} SO_2$, wurde von Michael und Adair [1]) durch Oxydation des bei 158° schmelzenden und bei 404°,6—405°,2 (bei 713,9 mm Quecksilberdruck red. auf 0°) siedenden Sulfotoluids (§. 1931) mit Kaliumpermanganatlösung dargestellt.

Sie bildet kleine weisse, über 300° schmelzende Prismen, die sehr schwer in Wasser, Alkohol, Benzol und Eisessig, leichter in Nitrobenzol, leicht in Alkalien löslich sind.

Ihr Barytsalz und ihr Silbersalz sind weisse Niederschläge.

Die Säure ist eine Di-para-verbindung, weil dem — bisher einzig bekannnten — Sulfotoluid [2]) nach den Untersuchungen von Michael und Adair [3]) und R. Otto [4]) die Constitution: $\begin{matrix} C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\ [4]\end{cases} \\ C_6H_4\begin{cases}[4]\\ [1]CH_3\end{cases}\end{matrix} SO_2$, zukommt.

---

[1]) Berl. Ber. (1878) **11**, 121.
[2]) Deville, Ann. Ch. (1842) **44**, 306. Otto und Gruber, ibid. (1870) **154**, 193.
[3]) Berl. Ber. (1877) **10**, 583.
[4]) Ibid. (1879) **12**, 1175. Beckurts und R. Otto, ibid. (1878) **11**, 472, 2066.

Di-p-amido-sulfobenziddicarbonsäure: $C_{14}H_{12}N_2SO_6 = \begin{matrix} C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} [1]CO.OH \\ [4]NH_2 \\ [?] \end{matrix} \right. \\ \hspace{3em} \left. \begin{matrix} \\ \end{matrix} \right\} SO_2 , \\ C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} [?] \\ [4]NH_2 \\ [1]CO.OH \end{matrix} \right. \end{matrix}$

entsteht nach Michael und Norton [1]) beim Lösen von Para-amidobenzoësäure in einer zum Auflösen genügenden Menge schwach rauchender Schwefelsäure und Erhitzen des Gemisches während 3—4 Stunden auf 170—190°. Nach dem Abkühlen wird das Product in Wasser gelöst, mit Bariumcarbonat gekocht und filtrirt. Aus dem Filtrat wird durch vorsichtiges Zusetzen von Schwefelsäure die organische Säure in Freiheit gesetzt. Dieselbe löst sich wenig in Alkohol und Aether, schwer in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in heissem Wasser und krystallisirt aus dem letzteren Lösungsmittel in farrenkrautartigen, zu Büscheln gruppirten Krystallen.

Die Säure vereinigt sich mit Säuren und Basen zu Salzen. Das Ammoniaksalz (Blättchen), Kalisalz (Nadeln) und Barytsalz sind in Wasser sehr leicht löslich, das Silbersalz (Blättchen) und Bleisalz dagegen sind unlöslich.

Sulfobenzoësäuren. 2190.

Beim Behandeln von Benzoësäure mit Schwefelsäure entstehen gleichzeitig zwei isomere Monosulfobenzoësäuren und zwar als Hauptproduct die Meta-sulfobenzoësäure, in kleiner Menge die Para-verbindung. Letztere kann auch erhalten werden, wenn man die rohe (aus Ortho-, Meta- und Para-derivat bestehende) Toluolsulfosäure [2]) der Oxydation mit Chromsäure unterwirft. Die Ortho-sulfobenzoësäure entsteht hierbei nicht, da die Ortho-toluolsulfosäure nicht oxydirt wird, sie kann aber durch Oxydation des Ortho-toluolsulfamids erhalten werden.

Die substituirten Sulfobenzoësäuren werden entweder durch Ersatz der Wasserstoffatome in den Sulfobenzoësäuren, oder aus substituirten Benzoësäuren mit Schwefelsäure oder durch Oxydation substituirter Toluolsulfosäuren gewonnen.

Die Sulfobenzoësäuren können auch aus den Diazo-amidobenzoësäuren erhalten werden, wenn man auf letztere in alkoholischer Lösung schweflige Säure einwirken lässt.

Wie alle Sulfoverbindungen zeichnen sich die Sulfobenzoësäuren durch ihre grosse Beständigkeit aus. Werden sie mit Aetzkali geschmolzen, so wird jede Sulfo-Gruppe durch eine OH-Gruppe ersetzt, welche an dieselbe Stelle tritt. Man gelangt auf diese Art zu den später abgehandelten Oxybenzoësäuren. Beim Schmelzen mit ameisensaurem Natrium werden die

---

[1]) Berl. Ber. (1877) 10, 580.

[2]) Vergl. besonders Beckurts, Berl. Ber. (1877) 10, 943. Fahlberg, ibid. (1879) 12, 1048. Müller, ibid. (1879) 12, 1348. Claesson und Wallin, ibid. (1879) 12, 1848.

Monosulfobenzoësäuren in die entsprechenden Dicarbonsäuren des Benzols verwandelt. Auch bei dieser Reaction tritt die Carboxylgruppe an die Stelle der Sulfogruppe.

Das sonstige Verhalten der Sulfobenzoësäuren ist einerseits dem der Benzoësäure, andrerseits dem der Sulfosäuren des Benzols und der andern Kohlenwasserstoffe analog. Hieraus folgt, dass die Monosulfobenzoësäuren zweibasische, die Disulfobenzoësäuren dreibasische Säuren sind. Als solche können sie natürlich saure und neutrale Salze und Aether bilden. Ferner kann sowohl die Hydroxylgruppe der Carboxylgruppe, als auch die der Sulfogruppe: $SO_2.OH$, der Monosulfobenzoësäuren durch Chlor, durch den Amidrest etc. vertreten werden. Auf diese Weise erhält man ebenfalls neutrale und saure Chloride oder Amide, je nachdem beide oder nur eine Hydroxylgruppe ersetzt ist. Die beiden sauren Substanzen sind dann natürlich isomer:

$C_6H_4<{CO.NH_2 \atop SO_2.OH}$	$C_6H_4<{CO.OH \atop SO_2.NH_2}$	$C_6H_4<{CO.NH_2 \atop SO_2.NH_2}$
Benzamidsulfosäure	Sulfamidbenzoësäure	Sulfobenzamid.

Auch Sulfosäuren der Benzenyl-verbindungen sind darstellbar.

Monosulfobenzoësäuren.

2191. o-Sulfobenzoësäure[1]): $C_7H_6SO_5 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]SO_3H\end{cases}$. Diese Verbindung bildet sich, wenn man Ortho-toluolsulfamid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\ [2]SO_2NH_2\end{cases}$ (Schmp. 153° bis 154°), mit übermangansaurem Kalium oxydirt, neben Ortho-sulfamidbenzoësäure. Wird nach beendigter Reaction filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, so fällt das in Wasser schwer lösliche Anhydrid der Orthosulfamidbenzoësäure nieder, während das saure Kaliumsalz der Ortho-sulfobenzoësäure in Lösung bleibt und durch Eindampfen erhalten werden kann. Die Ortho-sulfobenzoësäure entsteht ferner beim Erhitzen des Anhydrids der Ortho-sulfamidbenzoësäure mit conc. Salzsäure auf 150° (Fahlberg und Remsen); durch Oxydation der Ortho-toluolsulfosäure konnte sie jedoch nicht erhalten werden (Remsen), da diese nicht verändert wird. Nach Wiesinger entsteht sie aus der Diazoverbindung der Anthranilsäure mit schwefliger Säure.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in grossen monoklinen, nicht zerfliesslichen Tafeln, welche bei 240° unter Zersetzung schmelzen. Bei der Behandlung ihres Kaliumsalzes (grosse monokline Tafeln) mit Fünffachchlorphosphor entsteht ein Chlorid, welches mit Ammoniak in das Ammoniumsalz der Ortho-sulfamidbenzoësäure verwandelt wird. Beim Schmelzen ihres Kaliumsalzes mit Kali- oder Natronhydrat entsteht Salicylsäure (Böttinger).

Das Barytsalz: $(C_7H_5SO_5)_2Ba + 2^1/_2H_2O$, bildet in Wasser lösliche Nadeln.

---

[1]) Remsen, Ann. Ch. (1875) **178**, 293. Fahlberg und Remsen, Berl. Ber. (1879) **12**, 471. Böttinger, Berl. Ber. (1875) **8**, 376. Wiesinger, ibid. (1879) **12**, 1349.

o-Sulfamidbenzoësäure: $C_7H_7SO_4 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]SO_2.NH_2\end{cases}$. Das Kaliumsalz dieser Säure entsteht neben ortho-sulfobenzoësaurem Kalium bei der Oxydation von Ortho-toluolsulfamid mit Kaliumpermanganat. Es gelingt nicht, mit Salzsäure aus diesem Salz die Säure selbst in Freiheit zu setzen, da sie hierbei sofort 1 Mol. Wasser verliert und in ein inneres Amid, ein Amidid übergeht, ähnlich wie die o-Hydrazinbenzoësäure unter Wasserverlust sich intramolecular zu o-Benzoylhydrazid condensirt (§. 2184).

Die Salze bilden in Wasser leicht lösliche, süss schmeckende Nadeln. Das Barytsalz krystallisirt mit $4^1/_2$ Mol., das Magnesiasalz mit $6^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Das o-Benzoylsulfamidid: $C_7H_5SO_3 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO—\\ [2]SO_2.NH\end{cases}$, ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 220°; es schmeckt süsser als Rohrzucker; beim Schmelzen mit Kalihydrat geht es glatt in Salicylsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]OH\end{cases}$, über (Fahlberg und Remsen).

2192. m-Sulfobenzoësäure: $C_7H_6SO_5 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]SO_3H\end{cases}$. Die Meta-sulfobenzoësäure wurde zuerst 1834 von Mitscherlich [1]) durch Behandlung von Benzoësäure mit wasserfreier Schwefelsäure dargestellt und als Benzoëschwefelsäure bezeichnet. Nach Kämmerer und Carius [2]) entsteht sie auch beim Erwärmen von Benzoylchlorid (§. 2036) mit schwefelsaurem Silber. Oppenheim [3]) erhielt sie aus Benzoylchlorid, Buckton und Hofmann [4]) aus Benzonitril (§. 2083) und conc. Schwefelsäure.

Da nach den Beobachtungen von Remsen [5]) bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzoësäure neben der als Hauptproduct entstehenden m-Sulfobenzoësäure auch die isomere p-Verbindung auftritt, so ist wohl anzunehmen, dass letztere auch bei den zuletzt angegebenen drei Bildungsweisen erhalten worden sein dürfte.

Wiesinger und Vollbrecht [6]) konnten die m-Sulfobenzoësäure auch beim Behandeln von Meta-diazo-meta-amidobenzoësäure (§. 2183) mit einer alkoholischen Lösung von schwefliger Säure gewinnen. Die Meta-sulfobenzoësäure ist besonders ausführlich von Limpricht und v. Uslar [7]) untersucht worden.

Darstellung. Man leitet entweder die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid auf geschmolzene und wieder zerriebene Benzoësäure, bis eine zähe, gelbliche,

---

[1]) Ann. Ch. (1834) **12**, 314; vergl. Fehling, ibid. (1838) **27**, 322.
[2]) Ibid. (1864) **131**, 155; vergl. auch Ador und Oppenheim, Berl. Ber. (1870) **3**, 738, und Kämmerer, ibid. (1871) **4**, 219.
[3]) Ibid. (1870) **3**, 735.
[4]) Ann. Ch. (1856) **100**, 155.
[5]) Zeitschr. f. Ch. (1871) N. F. **7**, 81, 199, 297. Ann. Ch. (1875) **178**, 275.
[6]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1715.
[7]) Ann. Ch. (1857) **102**, 239; (1858) **106**, 27; vergl. R. Otto, ibid. (1862) **122**, 154.

durchscheinende Masse entstanden ist, oder einfacher, man erwärmt 2 Th. Benzoësäure einige Zeit lang mit 1 Th. rauchender Schwefelsäure. Nach dem Erkalten wird das Reactionsproduct in Wasser gelöst und von der unveränderten Benzoësäure abfiltrirt. Die Lösung, welche freie Schwefelsäure, Meta- und etwas Parasulfobenzoësäure enthält, wird mit kohlensaurem Baryt bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung behandelt, filtrirt, und das Filtrat heiss mit Salzsäure versetzt. Beim Erkalten scheidet sich zuerst das saure Barytsalz der Para-säure, das durch Filtration oder Abgiessen der Lösung entfernt wird, aus, dann krystallisirt das leichter lösliche saure Barytsalz der Meta-säure. Letzteres wird durch Umkrystallisiren gereinigt und durch genaues Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure in die freie Säure verwandelt, welche durch Abdampfen des Filtrates, zuletzt bei 150°, von Wasser befreit wird.

Barth [1]) empfahl das Reactionsproduct von Benzoësäure und Schwefelsäure mit Kalkmilch zu behandeln, vom Gyps abzufiltriren, das Filtrat mit kohlensaurem Kali zu zerlegen und das gebildete Kalisalz der Meta-sulfobenzoësäure durch Umkrystallisiren zu reinigen.

Die Meta-sulfobenzoësäure ist eine farblose, krystallinische Masse, die nach Kämmerer und Carius gegen 80° schmilzt. Sie zieht an feuchter Luft leicht Wasser an und zerfliesst zu einer sauer schmeckenden und reagirenden Flüssigkeit, an trockner Luft wird sie wieder fest. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich.

Beim Kochen mit Salpetersäure erleidet sie keine Veränderung. Ein Gemisch von conc. Salpetersäure und conc. Schwefelsäure führt sie in γ-Nitro-sulfobenzoësäure (§. 2196) über. Fünffachchlorphosphor erzeugt je nach den angewendeten Mengeverhältnissen m-Sulfochloridbenzoësäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [3]SO_2Cl\end{matrix}\right.$ (s. u.), oder m-Sulfobenzoylchlorid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.Cl\\ [3]SO_2Cl\end{matrix}\right.$ (s. u.). von denen letzteres bei weiterer Einwirkung von Phosphorchlorid zunächst in m-Chlorbenzoylchlorid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COCl\\ [3]Cl\end{matrix}\right.$ (§. 2091), dann in m-Chlorbenzotrichlorid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CCl_3\\ [3]Cl\end{matrix}\right.$ (§. 2091), übergeht. Schmelzendes Aetzkali verwandelt die Meta-sulfobenzoësäure in m-Oxybenzoësäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [3]OH\end{matrix}\right.$ (Barth [2]); beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron wird sie nach V. Meyer [3]) in Isophtalsäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [3]CO.OH\end{matrix}\right.$, umgesetzt. Wird die Meta-sulfobenzoësäure der Elektrolyse unterworfen, so erleidet sie keine Zersetzung (Bunge [4]).

Die Meta-sulfobenzoësäure ist eine ziemlich starke, selbst Baryumnitrat und Baryumchlorid zerlegende zweibasische Säure, welche neutrale und saure Salze liefert. Von diesen sind die ersteren in Wasser meist leicht, die anderen schwer löslich. Das neutrale Kalisalz und das neutrale Natronsalz: $C_7H_4SO_5Ka_2$

[1]) Ann. Ch. (1868) **148**, 33.
[2]) Ibid. (1868) **148**, 34.
[3]) Berl. Ber. (1873) **6**, 1146.
[4]) Ibid. (1870) **3**, 912.

$+ 2H_2O$, bilden Nadeln. Das saure Kalisalz: $C_7H_5SO_5K$, krystallisirt nach Otto mit 2½ oder 5 Mol. H_2O in langen feinen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln. Das in Wasser sehr leicht lösliche neutrale Barytsalz: $C_7H_4SO_5Ba$, ist in Alkohol unlöslich und gegen Hitze sehr beständig. Das in kaltem Wasser ziemlich (in etwa 20 Th. bei gewöhnlicher Temperatur [1]), in heissem Wasser sowie in Alkohol leichter lösliche saure Barytsalz: $(C_7H_5SO_5)_2Ba + 3H_2O$, bildet grosse Säulen des monoklinen Systems (nach Otto schön ausgebildete sechsseitige Tafeln oder aus concentrirteren Lösungen kleine fettglänzende Schüppchen). Das neutrale Bleisalz: $C_7H_4SO_5Pb + 2H_2O$, krystallisirt in sternförmig gruppirten feinen Nadeln. Das Silbersalz ist in Wasser leicht löslich. Es krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in kleinen gelblichen Prismen.

m-Aethyl-sulfobenzoësäure [2]): $C_9H_{10}SO_5 = C_7H_5SO_5(C_2H_5) = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OC_2H_5\\ [3]SO_3H\end{cases}$. Der saure Aethyläther der Meta-sulfobenzoësäure entsteht, wenn man das unten beschriebene Ammoniaksalz desselben mit Platinchlorid versetzt, von dem Platinsalmiak abfiltrirt, das überschüssige Platin mit Schwefelwasserstoff ausfällt und das Filtrat auf dem Wasserbade verdunstet. Man erhält ihn so als einen gelblichen Syrup. Stellt man jedoch aus letzterem das Barytsalz dar, reinigt dasselbe durch Krystallisation und fällt aus seiner Lösung den Baryt genau mit Schwefelsäure aus, so kann man bei nunmehrigem Eindampfen des Filtrates den Aether in krystallinischem Zustande erhalten.

Der Aether besitzt aller Wahrscheinlichkeit nach die ihm oben gegebene Constitutionsformel, und nicht etwa: $C_6H_4{<}^{CO.OH}_{SO_2.OC_2H_5}$, weil seine Salze sich ausnehmend leicht in Wasser lösen. Das Ammoniaksalz giebt mit keiner Metalllösung einen Niederschlag.

Die Salze werden durch Neutralisation der freien Säure mit den entsprechenden Basen erhalten und krystallisiren meistens gut. Das Ammoniaksalz: $C_9H_9SO_5(NH_4)$, entsteht durch Auflösen von m-Sulfobenzoylchlorid in alkoholischem Ammoniak oder durch Einleiten von Ammoniakgas in die alkoholische Lösung des neutralen m-Sulfobenzoësäure-äthyläthers (s. u.) bis zur Sättigung. Es ist leicht in Wasser und Alkohol, kaum in Aether löslich und bildet grosse wasserhelle, bei 185° schmelzende Tafeln. Bei der Destillation liefert es Wasser, Benzonitril, Benzoësäure und schweflige Säure mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Ausserdem sind das Barytsalz: $(C_9H_9SO_5)_2Ba$, das Natronsalz: $C_9H_9SO_5Na + H_2O$, und das Silbersalz dargestellt worden.

m-Sulfobenzoësäureäther [3]): $C_{11}H_{14}SO_5 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OC_2H_5\\ [3]SO_2.OC_2H_5\end{cases}$. Der neutrale Aethyläther der m-Sulfobenzoësäure entsteht beim Behandeln von Meta-sulfobenzoylchlorid mit absolutem Alkohol neben Salzsäure und Chloräthyl. Durch Verdunsten des Gemenges im Wasserbade erhalten, bildet er ein dickflüssiges, schwach ätherisch riechendes Oel.

---

[1]) Ador und Oppenheim, Berl. Ber. (1870) **3**, 739.
[2]) Limpricht und v. Uslar, Ann. Ch. (1857) **102**, 256.
[3]) Ann. Ch. (1857) **102**, 256.

Der Aether ist nicht unzersetzt flüchtig, sondern liefert bei der Destillation neben viel Kohle ein übelriechendes Destillat. Durch Wasser wird er in m-Sulfobenzoësäure und Alkohol zerlegt. Ammoniak wandelt ihn in das Ammoniaksalz der m-Aethyl-sulfobenzoësäure um.

m-Sulfobenzoësäure-Benzoësäureanhydrid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO \\ [3]SO_3H\end{cases}$ mit $C_6H_5.CO>O$ ($[1]CO$), wird nach Kämmerer und Carius erhalten, wenn man Benzoylchlorid mit einem kleinen Ueberschuss der berechneten Menge schwefelsauren Silbers (mit viel Sand gemischt) auf 120—130° erhitzt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Das aus dem erkalteten Rohproduct mit Aether extrahirte Anhydrid bildet nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine harte, amorphe Masse, die mit Wasser Benzoësäure und m-Sulfobenzoësäure liefert. Mit Benzoylchlorid entsteht beim Erwärmen m-Sulfobenzoylchlorid und Benzoësäureanhydrid (§. 2038).

m-Sulfobenzoylglycocoll (Meta-sulfohippursäure): $C_9H_9NSO_6 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.NH.CH_2.CO.OH \\ [3]SO_3H\end{cases}$. Die Meta-sulfohippursäure wurde von Schwanert[1]) erhalten. Um sie darzustellen, leitet man unter Abkühlung Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid auf fein gepulverte Hippursäure (§. 2060), bis letztere in eine braune klare Flüssigkeit verwandelt ist. Diese wird in Wasser vorsichtig gelöst, mit kohlensaurem Blei bis zur Neutralisation versetzt, filtrirt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Blei befreit. Nach dem Eindampfen des Filtrates krystallisirt zuerst die unverändert gebliebene Hippursäure aus; die m-Sulfohippursäure wird beim Verdampfen der Mutterlauge zur Trockne als amorphe, bräunlich gelbe, in Wasser leicht lösliche Masse erhalten. Salpetrige Säure zerlegt sie in m-Sulfobenzoësäure und Glycolsäure.

Das Barytsalz: $C_9H_7NSO_6Ba + H_2O$, krystallisirt in weissen durchsichtigen Nadeln. Ausserdem ist noch ein basisches Bleisalz: $C_9H_7NSO_6Pb + PbO$, dargestellt.

m-Sulfochloridbenzoësäure[2]): $C_7H_5ClSO_4 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH \\ [3]SO_2.Cl\end{cases}$. Sie wurde von Limpricht und v. Uslar durch Erhitzen von 1 Mol. m-Sulfobenzoësäure mit 1 Mol. Phosphorchlorid dargestellt:

$$C_6H_4.(CO.OH).(SO_3H) + PCl_5 = C_6H_4.(CO.OH).(SO_2Cl) + POCl_3 + HCl.$$

Sie entsteht auch aus m-Sulfobenzoylchlorid durch Zersetzung mit Wasser.

Nach der ersten Methode erhalten bleibt sie nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids und nachherigem Waschen mit Wasser als eine weisse krystallinische Masse zurück, welche in Aether löslich ist und daraus in kleinen Warzen krystallisirt. Durch kochendes Wasser, Alkohol, Alkalien und salpetersaures Silber wird sie leicht in Salzsäure und m-Sulfobenzoësäure verwandelt.

---

[1]) Ann. Ch. (1859) **112**, 66.
[2]) Ibid. (1858) **106**, 30.

m-Sulfobenzoylchlorid[1]: $C_7H_4Cl_2SO_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.Cl\\ [3]SO_2.Cl\end{matrix}\right.$, entsteht nach Limpricht und v. Uslar beim Zusammenbringen von 1 Mol. getrocknetem m-sulfobenzoësaurem Natrium oder m-Sulfobenzoësäure mit 2 Mol. Fünffach-chlorphosphor:

$$C_6H_4<^{CO_2H}_{SO_3H} + 2PCl_5 = C_6H_4<^{CO.Cl}_{SO_2.Cl} + 2POCl_3 + 2HCl.$$

Das nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids durch Erhitzen auf 170° bleibende Oel wird mit Wasser gewaschen und nach dem Entfernen des Wassers mit Fliesspapier, dann im Exsiccator getrocknet.

Das so erhaltene Meta-sulfobenzoylchlorid ist ein dickflüssiges, schwach unangenehm riechendes, auch bei starker Abkühlung nicht erstarrendes Oel, welches schwerer als Wasser ist. Von Wasser wird es zersetzt und geht zunächst in m-Sulfochloridbenzoësäure, dann bei weiterer Einwirkung des Wassers in m-Sulfobenzoësäure über:

$$1)\ C_6H_4<^{COCl}_{SO_2Cl} + H_2O = C_6H_4<^{CO.OH}_{SO_2Cl} + HCl.$$

$$2)\ C_6H_4<^{COCl}_{SO_2Cl} + 2H_2O = C_6H_4<^{CO.OH}_{SO_3H} + 2HCl.$$

Aether löst das Chlorid ohne Zersetzung, Alkohol bildet den neutralen Aether der m-Sulfobenzoësäure. Alkoholisches Ammoniak liefert entweder das Ammoniaksalz des sauren Aethers der m-Sulfobenzoësäure (m-Aethyl-sulfobenzoësäure) oder m-Sulfamidobenzoësäureäther:

$$1)\ C_6H_4(SO_2Cl).CO.Cl + C_2H_5OH + H_2O + NH_3 = C_7H_4SO_5(NH_4)(C_2H_5) + 2HCl.$$

$$2)\ C_6H_4(SO_2Cl).CO.Cl + C_2H_5OH + NH_3 = C_6H_4(SO_2.NH_2)CO_2.C_2H_5 + 2HCl.$$

Gasförmiges oder kohlensaures Ammoniak wirkt auf das Chlorid direct nicht ein, bei Gegenwart von Wasser oder Aether entsteht m-Sulfobenzamid und Chlorammonium. In analoger Weise wirkt Anilin und erzeugt Sulfobenzanilid und Anilinchlorhydrat. Alkalien zersetzen das Chlorid unter Bildung von m-Sulfobenzoësäure.

Wird das Chlorid destillirt oder mit 1 Mol. Phosphorchlorid auf 150° erhitzt, so entsteht Meta-chlorbenzoylchlorid:

$$1)\ C_6H_4\left\{\begin{matrix}SO_2Cl\\ COCl\end{matrix}\right. = C_6H_4<^{Cl}_{COCl} + SO_2.$$

$$2)\ C_6H_4\left\{\begin{matrix}SO_2Cl\\ COCl\end{matrix}\right. + PCl_5 = C_6H_4<^{Cl}_{COCl} + SO_2Cl_2 + PCl_3.$$

Bei Anwendung von 2 Mol. Phosphorchlorid entsteht Meta-chlorbenzotrichlorid:

$$3)\ C_6H_4\left\{\begin{matrix}SO_2Cl\\ COCl\end{matrix}\right. + 2PCl_5 = C_6H_4<^{Cl}_{CCl_3} + SO_2Cl_2 + PCl_3 + POCl_3.$$

Durch Zinn und Salzsäure wird das Chlorid in Meta-thihydrobenzoësäure verwandelt (Hübner und Upmann, Frerichs).

[1]) Ann. Ch. (1857) **102**, 250. Zeitschr. f. Ch. (1870) N. F. **6**, 294.

m-Sulfamidbenzoësäure[1]: $C_7H_7NSO_4 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]SO_2.NH_2\end{cases}$. Diese von Limpricht und v. Uslar entdeckte Verbindung wird durch Erwärmen von m-Sulfobenzamid oder m-Sulfamidbenzoësäureäther mit conc. Kalilauge auf dem Wasserbade dargestellt. Unter Ammoniakentwicklung bildet sich hierbei m-sulfamidbenzoësaures Kalium:

$$C_6H_4{<}^{CO.NH_2}_{SO_2.NH_2} + KOH = C_6H_4{<}^{CO_2K}_{SO_2NH_2} + NH_3.$$

Nach Beendigung der Reaction wird mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure versetzt. Die als weisser Niederschlag ausfallende Meta-sulfamidbenzoësäure wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wenn nöthig, unter Zusatz von Thierkohle.

Die Meta-sulfamidbenzoësäure ist wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus Wasser in dem chlorsauren Kali ähnlichen Schuppen. Sie schmilzt über 200°, auf dem Platinblech erhitzt verflüchtigt sie sich in weissen, nicht zum Husten reizenden Dämpfen und verbrennt zuletzt mit hellleuchtender Flamme. Erhält man sie längere Zeit im Schmelzen, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer braunen, harzigen, in Wasser leicht löslichen Masse, welche aus m-Sulfobenzoësäure besteht.

Bei dieser Reaction scheint unter Abspaltung von Ammoniak das innere Anhydrid der m-Sulfobenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\ [3]SO_2\end{cases}{>}O$, zu entstehen, welches beim Behandeln mit Wasser in m-Sulfobenzoësäure übergeht.

Salze und Aether[2].

Das Ammoniaksalz bildet blättrige Krystalle. Das Barytsalz: $(C_7H_6NSO_4)_2Ba + 4H_2O$, ist eine weisse Krystallmasse. Das Silbersalz krystallisirt in Nadeln, die in heissem Wasser ziemlich löslich sind. Auch die Salze des Eisens, Bleis, Kupfers und Quecksilbers sind in heissem Wasser löslich und krystallisirbar.

Der Aethyläther: $C_6H_4\begin{cases}CO.OC_2H_5\\ SO_2.NH_2\end{cases}$, bildet sich nach Limpricht und v. Uslar durch Erhitzen des trocknen gepulverten Silbersalzes der m-Sulfamidbenzoësäure mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100°. Er entsteht auch durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure. Ferner kann er durch Sättigen der Lösung des Sulfobenzoylchlorids in alkoholhaltigem Aether mit Ammoniak erhalten werden. Man kann ihn auch durch Auflösen von m-Sulfobenzoësäureäther in alkoholischem Ammoniak gewinnen. Durch Verdunsten der nach diesen Methoden bereiteten Lösungen bleibt er in festem Zustande zurück und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Der Metasulfamidbenzoësäureäther ist leicht in kochendem Alkohol und Aether, etwas weniger in kochendem Wasser löslich und krystallisirt aus letzterem in glänzenden Nadeln[3]. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt er und erstarrt beim Erkalten

[1]) Ann. Ch. (1858) **106**, 36, 49.
[2]) Ibid. (1858) **106**, 36.
[3]) Keferstein, ibid. (1858) **106**, 387.

krystallinisch. Beim Erhitzen mit Kalilauge auf 100° wird er in m-Sulfamidbenzoësäure und Alkohol zerlegt.

Verhalten der m-Sulfamidbenzoësäure gegen Fünffach-chlorphosphor[1]).

Wird die m-Sulfamidbenzoësäure (1 Mol.) mit $1^1/_2$ Mol. Phosphorchlorid auf 150—200° erhitzt, so bleibt nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids ein bernsteingelbes Oel zurück, welches von Wasser in Salzsäure und m-Sulfamidbenzoësäure zerlegt wird und mit Ammoniak m-Sulfobenzamid liefert. Es unterliegt keinem Zweifel, dass dieses Oel demnach zum grössten Theil aus dem Chlorid der m-Sulfamidbenzoësäure: $C_6H_4\Big\}{[1]CO.Cl \atop [3]SO_2.NH_2}$, besteht. Wenn man hingegen das Gemenge von 1 Mol. m-Sulfamidbenzoësäure mit $1^1/_2$ Mol. Phosphorchlorid destillirt, so geht ausser Phosphoroxychlorid wesentlich m-Chlorbenzonitril (§. 2091) über, daneben in kleiner und wechselnder Menge m-Chlorbenzoylchlorid (§. 2091) und das Chlorid einer leicht löslichen, der m-Sulfamidbenzoësäure, wie es scheint, isomeren Säure.

Um diese Producte zu trennen, wird das Destillat mit verdünnter Kalilauge destillirt, bis keine Oeltropfen mehr bemerkbar sind; hierbei verflüchtigt sich das m-Chlorbenzonitril mit den Wasserdämpfen. Aus dem Rückstande fällt Salzsäure die m-Chlorbenzoësäure aus; diese wird abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft, aus dem Rückstande zieht dann absoluter Alkohol die der m-Sulfamidbenzoësäure isomere Säure aus, während Chlorkalium zurückbleibt.

Wenn 1 Mol. m-Sulfamidbenzoësäure mit nicht mehr als 1 Mol. Phosphorpentachlorid erhitzt wird, so bleibt, nachdem das Phosphoroxychlorid zum grössten Theil übergegangen ist, eine gelbe blasige Masse zurück, aus welcher Aether das soeben erwähnte Chlorid einer der m-Sulfamidbenzoësäure isomeren Säure auszieht, während eine weisse pulvrige Masse von Aether nicht gelöst wird, welche von Limpricht und v. Uslar als amorphe Sulfobenzaminsäure bezeichnet wurde.

Diese sog. amorphe Modification der m-Sulfamidbenzoësäure ist selbst bei anhaltendem Kochen in Wasser, Aether und Alkohol unlöslich und erscheint unter dem Mikroskop in Form kleiner Kügelchen. Wird die amorphe Säure mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt, so geht sie wieder in gewöhnliche m-Sulfamidbenzoësäure über.

Die amorphe Säure löst sich leicht unter Aufbrausen in kohlensauren Alkalien auf und wird aus diesen Lösungen wieder in amorphem Zustande gefällt. Ihr Barytsalz enthält ebenso, wie das der gewöhnlichen Säure, 4 Mol. Krystallwasser. Es konnte ebenso wenig wie andere untersuchte Salze in krystallisirtem Zustande erhalten werden.

Was die hier erwähnte der m-Sulfamidbenzoësäure isomere Säure anbetrifft, so bleibt dieselbe beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung (s. oben) syrupförmig zurück, erstarrt jedoch bei längerem Stehen über Schwefelsäure zu einer warzig-krystallinischen, in Wasser und Weingeist löslichen Masse. Ihr Barytsalz ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt mit 4 Mol. H_2O in concentrisch vereinigten Nadeln. Das Bleisalz und Silbersalz sind ebenfalls leicht löslich und krystallisiren, wenn auch schwer.

In Betreff des Mechanismus der hier angegebenen Reactionen, welche schon

---

[1]) Limpricht und v. Uslar, Ann. Ch. (1858) **106**, 41.

vor längerer Zeit von Limpricht und v. Uslar beobachtet wurden, über die aber weiter keine späteren Untersuchungen vorliegen, lässt sich nach den angeführten Thatsachen etwa Folgendes angeben:

Aller Wahrscheinlichkeit nach wird bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf m-Sulfamidbenzoësäure zuerst Wasser abgespalten und ein Körper von der Constitution:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO\diagdown\\ [3]SO_2.NH\end{cases},$$

gebildet, der zu der m-Sulfamidobenzoësäure in derselben Beziehung steht wie das o-Benzoylsulfamidid (§. 2191) zu der o-Sulfamidbenzoësäure. Dieser ist oben als die sog. amorphe Säure beschrieben. Gleichzeitig scheint aber bei Anwendung einer grösseren Menge Phosphorchlorid (1½ Mol.) auch das Chlorid der m-Sulfamidbenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.Cl\\ [3]SO_2.NH_2\end{cases}$, gebildet zu werden, welches durch Wasser, wie oben erwähnt, wieder in m-Sulfamidbenzoësäure übergeht. Bei der Destillation scheint dieses Chlorid eine Umwandlung in das isomere m-Sulfochlorid-benzamid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.NH_2\\ [3]SO_2.Cl\end{cases}$, zu erfahren, aus welchem dann einerseits durch Abspaltung von schwefliger Säure und Wasser m-Chlorbenzonitril: $C_6H_4\begin{cases}[1]CN\\ [3]Cl\end{cases}$, anderseits m-Chlorbenzoylchlorid entsteht.

Die aus dem hier als m-Sulfochlorid-benzamid bezeichneten Chlorid erhaltene sog. isomere m-Sulfamidbenzoësäure (s. oben) scheint nun mit einer Verbindung identisch zu sein, welche Engelhardt[1]) aus Benzonitril und wasserfreier Schwefelsäure gewann und als Sulfobenzaminsäure bezeichnete. Nach Engelhardt entsteht bei dieser Reaction zunächst eine krystallinische Masse (wohl: $C_6H_4\begin{cases}CN\\ SO_3H\end{cases}$), welche beim Liegen an der Luft oder beim Behandeln mit Wasser in die sog. Sulfobenzaminsäure übergeht. Diese ist schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus in durchsichtigen rhomboëdrischen Krystallen oder Nadeln, die aus einem Aggregat kleiner Rhomboëder bestehen. Sie löst sich leicht in siedendem, schwieriger in kaltem Weingeist, wenig in Aether. Ihr Barytsalz krystallisirt mit 4 Mol. H_2O; das Kalksalz bildet krystallinische Krusten. Beim Erhitzen liefert die Säure Benzonitril mit Hinterlassung von Kohle. Wahrscheinlich kommt ihr daher die Constitution: $C_6H_4\begin{cases}CO.NH_2\\ SO_3H\end{cases}$, zu.

m-Sulfobenzamid: $C_7H_8N_2SO_3 = C_6H_4\begin{cases}[1]CO.NH_2\\ [3]SO_2.NH_2\end{cases}$. Limpricht und v. Uslar[2]) erhielten diese Substanz, indem sie Meta-sulfobenzoylchlorid so lange nach und nach mit conc. wässrigem Ammoniak vermischten, bis keine Erwärmung mehr wahrnehmbar war. Der gebildete Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol, wenn nöthig unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt.

Um das Amid wasserfrei zu erhalten, ist es nöthig, dasselbe sorgfältig zu trocknen und aus absolutem Alkohol zu krystallisiren. In diesem Zustande

---

[1]) Ann. Ch. (1858) **108**, 343.

[2]) Ibid. (1857) **102**, 253; (1858) **106**, 32.

bildet es glänzende Krystalle, die bei 170° schmelzen, in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in den heissen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Ausserdem existirt noch eine Verbindung des m-Sulfobenzamids mit 1 Mol. H_2O, die bei der Anwendung von wasserhaltigem Alkohol beim Umkrystallisiren in kleinen Nadeln erhalten wird. Dieser Körper verliert sein Krystallwasser bei 100°, aber nicht über Schwefelsäure.

Beim Erwärmen mit Kalilauge geht das m-Sulfobenzamid unter Austritt von Ammoniak in m-Sulfamidbenzoësäure über.

Die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf m-Sulfobenzamid ist ebenfalls von Limpricht und v. Uslar studirt worden. In der Kälte wirken die beiden Substanzen nicht auf einander ein, erwärmt man, aber nicht über 100°, so findet heftiges Aufschäumen statt, und es entsteht ein bernsteingelber Syrup, der beim Erkalten zähe, in der Wärme wieder flüssig wird. Letztere Substanz konnte von Limpricht und v. Uslar nicht genügend rein erhalten werden, namentlich nicht frei von Phosphoroxychlorid, sie folgerten jedoch aus den Zersetzungen derselben, dass ihr die Formel: $C_7H_7ClN_2SO_2$, zukommen müsse und dass sie nach folgender Gleichung entsteht:

$$C_7H_8N_2SO_3 + PCl_5 = C_7H_7ClN_2SO_2 + POCl_3 + HCl.$$

Wird das m-Sulfobenzamid mit Phosphorchlorid destillirt, so gehen Phosphoroxychlorid und m-Chlorbenzonitril über, während etwas kohliger Rückstand zurückbleibt.

Um diese Reactionen erklären zu können, muss man sich daran erinnern, was früher (§. 2079) über die Einwirkung von Phosphorchlorid auf Amide gesagt worden ist. Offenbar bildet sich auch hier, bei der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf m-Sulfobenzamid zunächst ein Amidchlorid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CCl_2.NH_2\\ [3]\,SO_2.NH_2\end{matrix}\right.$, welches beim Erhitzen Salzsäure und ein Imidchlorid[1]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CCl.NH\\ [3]\,SO_2.NH_2\end{matrix}\right.$ (den Hauptbestandtheil des gelben Syrups), liefert. Bei der Destillation des m-Sulfobenzamids mit Phosphorchlorid geht dann dieses Imidchlorid in m-Chlorbenzonitril über:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CCl.NH\\ SO_2.NH_2\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CN\\ Cl\end{matrix} + SO_2 + NH_3.$$

In Alkohol und Aether scheint das Imidchlorid, ohne Zersetzung zu erleiden, löslich zu sein; durch Wasser oder Ammoniak wird es nach Limpricht und v. Uslar und Wallach und Huth[2]) unter Austritt von Salzsäure in m-Sulfamidbenzonitril: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CN\\ [3]\,SO_2.NH_2\end{matrix}\right.$, verwandelt, welches aus Alkohol in schönen, bei 152—153° schmelzenden Krystallen erhalten wird.

Das Meta-sulfamidbenzonitril ist in Kalilauge löslich, bei längerem Erhitzen damit auf 100° entsteht m-Sulfamidbenzoësäure:

$$C_7H_6N_2SO_2 + H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CO.OH\\ SO_2.NH_2\end{matrix} + NH_3.$$

Wird das Meta-sulfamidbenzonitril mit Phosphorchlorid destillirt, so geht Phosphoroxychlorid, Chlorschwefel und m-Chlorbenzonitril über, während viel Kohle zurückbleibt.

---

[1]) Vergl. Klinger, Inaug.-Dissert., Leipzig 1875, 2.

[2]) Berl. Ber. (1876) 9, 427.

m-Sulfobenzanilid: $C_{19}H_{16}SN_2O_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.NH.C_6H_5\\ [3]SO_2.NH.C_6H_5\end{matrix}\right.$, entsteht bei der Einwirkung von Anilin auf m-Sulfobenzoylchlorid und wird durch Waschen des Reactionsproductes mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle in reinem Zustande dargestellt. In Wasser ist es schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt in kleinen weissen Krystallen. Kalte Kalilauge wirkt auf dasselbe nicht ein, in der Wärme wird Anilin abgespalten (Limpricht und v. Uslar).

2193. p-Sulfobenzoësäure[1]: $C_7H_6SO_5 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [4]SO_3H\end{matrix}\right.$. Diese Modification der Sulfobenzoësäure wird neben der Meta-verbindung bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzoësäure (vergl. §. 2187) erhalten und von derselben mittelst der Ueberführung in die sauren Barytsalze und fractionirte Krystallisation letzterer getrennt. Das Para-salz ist schwer löslich und krystallisirt zuerst aus (Remsen). Die Säure entsteht ferner durch Oxydation der Para-sulfozimmtsäure oder p-Toluolsulfosäure (Remsen) oder beim Erhitzen von Para-sulfamidbenzoësäure mit conc. Salzsäure auf 150° (Fahlberg und Remsen). Wiesinger und Vollbrecht gewannen sie auch aus Para-diazobenzoësäure mit alkoholischer schwefliger Säure.

Darstellung. Da die Ortho-toluolsulfosäure bei der Oxydation nicht angegriffen wird, so ist das Rohproduct der Einwirkung der Schwefelsäure auf Toluol, ein Gemenge von Ortho-, weniger Meta- und besonders Para-toluolsulfosäure zur Darstellung der Para-sulfobenzoësäure geeignet. Man löst 100 grm. Toluol in möglichst wenig rauchender Schwefelsäure, verdünnt die Lösung mit Wasser, neutralisirt mit Kreide und dampft das Filtrat von dem schwefelsauren Kalk auf ein kleines Volumen ein. Hierauf wird die Lösung des Kalksalzes mit einer warmen wässrigen Auflösung von 350 grm. Kaliumpermanganat versetzt, bis auf fünf Liter mit Wasser verdünnt und dann so lange erwärmt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Nach dem Abfiltriren des Manganniederschlages fügt man Salzsäure im Ueberschuss und Chlorbaryum hinzu und reinigt das ausgeschiedene saure Barytsalz durch Umkrystallisiren. 100 grm. Toluol geben 200 grm. des letzteren Salzes (Hart).

Die freie Säure ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt aus concentrirten Lösungen in nicht zerfliesslichen Nadeln, die gegen 200° schmelzen. Beim Schmelzen mit Kali erzeugt sie Para-oxybenzoësäure; wird ihr Kalisalz mit ameisensaurem Natrium erhitzt, so entsteht Terephtalsäure.

Die Para-sulfobenzoësäure ist eine starke zweibasische Säure, welche saure und neutrale Salze giebt. Das Kalisalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in durchsichtigen Nadeln. Das saure Natronsalz: $C_7H_5SO_5Na + 2\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in sternförmig gruppirten Prismen, welche ihr Krystallwasser erst gegen 310° verlieren. Das neutrale Barytsalz: $C_7H_4SO_5Ba + 2H_2O$, bildet kleine, in Wasser ziemlich lösliche Nadeln, das saure Barytsalz: $(C_7H_5SO_5)_2Ba$

[1]) Remsen, Ann. Ch. (1875) 178, 275. Zeitschr. f. Ch. (1871) N. F. 7, 81, 199, 297. Fahlberg und Remsen, Berl. Ber. (1879) 12, 473. Wiesinger und Vollbrecht, ibid. (1877) 10, 1715. Hart, Americ. Ch. J. (1880) 1, 342.

$+ 3H_2O$, ist sehr schwer in kaltem Wasser löslich und bildet sehr lange, glänzende, platte Nadeln, die das Krystallwasser bei 200° verlieren, es ist auch in heissem Wasser schwer löslich. Das neutrale Kalksalz bildet ein amorphes weisses Pulver.

p-Sulfamidbenzoësäure[1]): $C_7H_7NSO_4 = C_6H_4 \begin{cases} [1]CO.OH \\ [4]SO_2.NH_2 \end{cases}$. Diese Säure wurde von Remsen durch Oxydation des p-Toluolsulfamids: $C_6H_4 \begin{cases} [1]CH_3 \\ [4]SO_2NH_2 \end{cases}$ (§. 1929), mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure dargestellt.

Man verfährt hierbei in der Art, dass man 7 Th. p-Toluolsulfamid[2]) in ein abgekühltes Gemisch von 20 Th. Kaliumdichromat und 30 Th. Schwefelsäure (verdünnt mit dem 3fachen Volumen Wasser) einträgt und mit einer sehr kleinen Flamme erhitzt. Unter sehr stürmischer Reaction findet Lösung des Amides statt; nach einiger Zeit jedoch beginnt das Oxydationsproduct sich auszuscheiden und bildet bald einen dicken Brei. Man lässt erkalten, filtrirt, wäscht mit Wasser aus und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um.

Die Verbindung ist fast unlöslich in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich und bildet, aus Wasser krystallisirt, lange, flache, stark glänzende Prismen. Von Schwefelsäureanhydrid oder von rauchender Salpetersäure wird sie in p-Sulfobenzoësäure umgewandelt. Ein Gemisch von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure führt sie in s-Nitrosulfobenzoësäure über.

Das Ammoniaksalz und das Barytsalz sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren, ersteres in Nadeln oder Blättern, letzteres mit 1 Mol. H_2O in kugeligen Aggregaten.

p-Sulfamidbenzoësäure-äthyläther: $C_6H_4 \begin{cases} [1]CO.OC_2H_5 \\ [4]SO_2.NH_2 \end{cases}$, entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der p-Sulfamidbenzoësäure, ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und Alkohol, weniger in Aether löslich und krystallisirt aus Wasser in langen, sich parallel stellenden Nadeln. Diese Krystalle zeigen ein dem Benzophenon, der Meta-nitrobenzoësäure etc. ähnliches Verhalten in Bezug auf ihren Schmelzpunkt; sie schmelzen anfangs bei 110—111°, lässt man aber die Substanz fest werden und bestimmt sofort von Neuem den Schmelzpunkt, so liegt letzterer bei 94°. Nach längerem Liegen der einmal geschmolzenen Krystalle wird der Schmelzpunkt jedoch wieder bei 110—111° beobachtet.

Chlor-sulfobenzoësäuren.

2194.

α-Chlor-sulfobenzoësäure (Sulfo-o-chlorbenzoësäure): $C_7H_5ClSO_5 = C_6H_3 \begin{cases} [1]CO.OH \\ [2]Cl \\ [3]SO_3H \end{cases}$, oder: $C_6H_3 \begin{cases} [1]CO.OH \\ [2]Cl \\ [5]SO_3H \end{cases}$, wird nach Hübner und Majert[3]) bei der Oxydation von o-Chlortoluol-sulfosäure mit saurem chromsaurem

[1]) Remsen, Ann. Ch. (1875) 178, 297.

[2]) A. Wolkow, Zeitschr. f. Ch. (1870) N. F. 6, 323.

[3]) Berl. Ber. (1873) 6, 792.

Kalium und Schwefelsäure erhalten. Die SO_3H-Gruppe nimmt wahrscheinlich die Meta-stellung ein, weil das o-Bromtoluol mit Schwefelsäure eine o-Bromtoluol-m-sulfosäure (§. 2195) liefert.

Das saure Kalisalz: $C_7H_4ClSO_5K + H_2O$, krystallisirt in langen feinen, nach dem Trocknen dem Asbest ähnlichen Nadeln. Das neutrale Barytsalz: $C_7H_3ClSO_5Ba + 2H_2O$, und das neutrale Bleisalz: $C_7H_3ClSO_5Pb + 2H_2O$, bilden kleine Nädelchen oder warzige Krystalle.

β-Chlor-sulfobenzoësäure: $C_7H_5ClSO_5 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]Cl\\ [4]SO_3H\end{cases}$, wurde schon 1849 von St. Evre[1]) aus m-Chlorbenzoësäure (§. 2091) und Schwefelsäure dargestellt, aber nicht näher untersucht. Die vorliegenden Beobachtungen wurden 1862 von R. Otto[2]) gemacht.

Zur Darstellung der Sulfosäure wird m-Chlorbenzoësäure, ohne abzukühlen, so lange mit Schwefelsäureanhydriddämpfen behandelt, bis eine bräunliche, zähflüssige Masse entstanden ist. Da letztere noch viel unveränderte Säure enthält, wird sie noch eine Zeitlang mit gewöhnlicher Schwefelsäure erhitzt, bis eine Probe in Wasser sich fast vollständig löst. Bei zu langem Erhitzen entsteht sonst auch etwas Disulfosäure. Sodann wird das Reactionsproduct in Wasser gegossen, nach 24stündigem Stehen von der ausgeschiedenen, unverändert gebliebenen m-Chlorbenzoësäure abfiltrirt und mit Bleicarbonat neutralisirt. Man filtrirt vom schwefelsauren Blei ab, dampft bis zur genügenden Concentration ein, reinigt das auskrystallisirende Bleisalz durch Umkrystallisiren aus Wasser und zersetzt es schliesslich mit Schwefelwasserstoff.

Aus dem eingedampften Filtrat krystallisirt die Säure je nach der Concentration desselben in langen weissen Nadeln, oder scheidet sich als eine strahlig krystallinische Masse ab. In Alkohol, Aether und Wasser ist sie leicht löslich. Sie kann ziemlich hoch erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden; ihre Salze zeigen dieselbe Beständigkeit. Durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure wird sie in eine leicht lösliche Nitroverbindung verwandelt, deren Kalisalz gelbe körnige Krystalle bildet. Phosphorchlorid verwandelt die Chlor-sulfobenzoësäure zunächst in ihr Chlorid, dann in α-Dichlorbenzoylchlorid. Beim Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung der Säure entsteht nach R. Otto nicht der Aethyläther, sondern ein Körper von der Zusammensetzung: $C_8H_7ClSO_6$, der in Alkohol und Wasser leicht löslich ist und in langen weissen Nadeln krystallisirt.

Die Salze der β-Chlor-sulfobenzoësäure sind in Wasser meist schwerer löslich, als die entsprechenden Verbindungen der Sulfobenzoësäure.

Das saure Kalisalz: $C_7H_4ClSO_5K + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten Nadeln, das in Wasser und Alkohol leichter lösliche neutrale Salz enthält 3 Mol. H_2O. Das saure Kalksalz: $(C_7H_4ClSO_5)_2Ca + 3H_2O$,

---

[1]) Ann. Ch. (1849) **70**, 257.

[2]) Ibid. (1862) **123**, 216.

bildet, aus verdünntem Alkohol erhalten, grosse, dem Kupfervitriol ähnliche Krystalle. Das saure Barytsalz enthält 4, das neutrale 2 Mol. Krystallwasser. Das saure und das neutrale Bleisalz bilden Nadeln, letzteres enthält 3 Mol. H_2O.

Das Amid: $C_6H_3\begin{cases}CO.NH_2\\SO_2.NH_2\\Cl\end{cases}$, aus dem nicht rein dargestellten Chlorid gewonnen, ist in Alkohol und Aether löslich und bildet kleine, gelbliche Krystalle.

γ-Chlor-sulfobenzoësäure[1]: $C_7H_5ClSO_5 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\[3]SO_3H\\[4]Cl\end{cases}$. Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Para-chlorbenzoësäure (§. 2092) entstehen nach Böttinger und Cöllen zwei Sulfo-p-chlorbenzoësäuren, welche durch die Barytsalze trennbar sind. Der Hauptsache nach wird die ein schwer lösliches und in Blättchen krystallisirendes Barytsalz bildende Säure erhalten, während die andere, deren Salz Nadeln bildet, nur in kleiner Menge gewonnen wird. Böttinger und Cöllen haben nur die erste dieser beiden Säuren untersucht.

Die freie Säure ist leicht in Wasser, weniger in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt mit 3 Mol. H_2O in langen weissen Nadeln. Beim Erhitzen zersetzt sie sich und liefert p-Chlorbenzoësaure. Wird das Kalisalz der Säure mit ameisensaurem Natron geschmolzen, so entsteht Benzoësäure, Isophtalsäure und Terephtalsäure. Diese Reaction, sowie auch die Bildungsweise der γ-Chlor-sulfobenzoësäure und die geringe Löslichkeit ihres Barytsalzes machen es sehr wahrscheinlich, dass der Säure die oben ertheilte Constitutionsformel zukommt. Von der ganz analog zusammengesetzten δ-Brom-sulfobenzoësäure unterscheidet sie sich aber wesentlich dadurch, dass ihr Kalisalz beim Schmelzen mit Aetzkali keine Dioxybenzoësäure giebt, sondern vollständige Zersetzung erleidet. Natriumamalgam reducirt die Säure zu merkaptanartigen Körpern.

Wird das Kalisalz der γ-Chlor-sulfobenzoësäure mit Phosphorchlorid zusammengerieben, so entsteht ein nicht ganz rein erhaltenes Chlorid: $C_6H_3\begin{cases}CO.OH\\SO_2Cl\\Cl\end{cases}$, das aus Aether in langen, bei 140—150° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Dieses wird durch Alkohol in einen Aether (Schmp. 150°), durch Ammoniak in ein Amid (Schmp. 245°) verwandelt.

Die Salze der γ-Chlorsulfobenzoësäure krystallisiren meistens gut.

Das neutrale Kalisalz ist sehr leicht in Wasser löslich, das saure bildet lange Nadeln; in derselben Form wird das saure Natronsalz (+ $2H_2O$) aus Alkohol erhalten. Das neutrale Silbersalz: $C_6H_3ClSO_3CO_2Ag_2 + H_2O$, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in Blättchen. Das neutrale Barytsalz: $C_6H_3ClSO_3CO_3Ba + 3H_2O$, krystallisirt aus Wasser, worin es schwer löslich ist, in grossen Tafeln. Das Magnesiasalz: $C_6H_3ClSO_3CO_2Mg$ +

[1]) Böttinger und Cöllen, Ann. Ch. (1878) **191**, 29. Berl. Ber. (1876) **9**, 758, 1247.

$6H_2O$, das **Zinksalz**: $C_6H_3ClSO_3CO_2Zn + 4H_2O$, das **Kupfersalz**: $C_6H_3ClSO_3CO_2Cu + 6H_2O$, sind in Wasser sehr leicht löslich, das **Bleisalz**: $C_6H_3ClSO_3CO_2Pb + 4H_2O$, ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt in Tafeln; wird seine wässrige Lösung zum Kochen erhitzt, so scheidet sich ein basisches Salz ab.

2195.

Brom-sulfobenzoësäuren.

α-Brom-sulfobenzoësäure[1]: $C_7H_5BrSO_5 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]Br\\ [3]SO_3H\end{cases}$, oder: $C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]Br\\ [5]SO_3H\end{cases}$. Diese Verbindung wird bei der Oxydation von Ortho-bromtoluol-sulfosäure (1 Th.) mit 1 Th. Kaliumdichromat, $^1/_2$ Th. Schwefelsäure und 2 Th. Wasser dargestellt. Man kocht am Rückflusskühler, bis die Flüssigkeit grün geworden, verdünnt mit Wasser, destillirt die entstandene Flüssigkeit ab, neutralisirt mit Baryumcarbonat und dampft das erhaltene Filtrat ein. Zuerst krystallisirt das Baryumsalz der unveränderten Ortho-bromtoluol-sulfosäure, dann aus den letzten Mutterlaugen über Schwefelsäure das saure Kaliumsalz der α-Sulfo-brombenzoësäure.

Da die Ortho-bromtoluol-sulfosäure durch Reduction mit Natriumamalgam in Meta-toluolsulfosäure verwandelt wird, so kommt der α-Brom-sulfobenzoësäure eine der beiden obigen Constitutionsformeln zu.

Das **saure Kalisalz** krystallisirt mit $^1/_2$ Mol. H_2O in zarten, naphtalinartigen, in Wasser sehr löslichen Blättern. Das **neutrale Barytsalz**: $C_7H_3BrSO_5Ba + 2H_2O$, bildet lange, farblose, glänzende, feine, büschelförmig gruppirte Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich sind und über Schwefelsäure das Krystallwasser verlieren. Das **Kalksalz** und das **neutrale Bleisalz** bilden glänzende Nadeln, letzteres krystallisirt mit 2 Mol. H_2O.

β-Brom-sulfobenzoësäure: $C_7H_5BrSO_5 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]Br\\ [4]SO_3H\end{cases}$, entsteht nach Hübner und Upmann[2], wenn man m-Brombenzoësäure den Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid aussetzt und das entstandene Product lange und stark erhitzt. Durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff wird sie isolirt. Sie krystallisirt nach Hübner und Röters van Lennep[3] in kleinen zarten, an der Luft zerfliesslichen Nadeln. Beim Schmelzen mit Aetzkali geht sie in dieselbe bei 232—233° schmelzende Dioxybenzoësäure über, welche auf dieselbe Weise auch aus δ-Brom-sulfobenzoësäure gebildet wird (Böttinger[4]); vergl. auch §. 2198) und besitzt daher aller Wahrscheinlichkeit nach

---

[1]) Hübner und Retschy, Zeitschr. f. Ch. (1871) N. F. **7**, 628. Ann. Ch. (1873) **169**, 45. Müller, ibid. (1873) **169**, 47; vergl. Beckurts, Berl. Ber. (1877) **10**, 946.

[2]) Zeitschr. f. Ch. (1870) N. F. **6**, 295.

[3]) Ibid. (1871) N. F. **7**. 67.

[4]) Berl. Ber. (1874) **7**, 1778; (1875) **8**, 374; (1876) **9**, 178.

die obige Constitutionsformel. Wird sie mit ameisensaurem Natrium geschmolzen, so entsteht Benzoësäure und eine andere, nicht näher untersuchte Säure. Mit Natriumamalgam wird das Brom entfernt (Böttinger) und wohl p-Sulfobenzoësäure gebildet. Phosphorchlorid führt das Natriumsalz der β-Brom-sulfobenzoësäure in ein in Wasser unlösliches Chlorid über, durch dessen Reduction die bei 192—194° schmelzende m-Brom-p-thihydrobenzoësäure (§. 2187) gewonnen werden kann. Phosphorbromid giebt mit dem Natronsalz ein Product, durch dessen Destillation das Bromid der α-Dibrombenzoësäure (§. 2102) erhalten wird.

Das neutrale und das saure Natronsalz krystallisiren in Nadeln. Das saure Kalksalz (seideglänzende Nadeln) und das neutrale Kalksalz: $C_7H_3BrSO_5Ca + 1^1/_2H_2O$, sind aus Wasser und Alkohol krystallisirbar. Das saure Barytsalz: $(C_7H_4BrSO_5)_2Ba + H_2O$, krystallisirt ebenfalls in Nadeln; in gleicher Form wurde das neutrale Salz: $C_7H_3BrSO_5Ba + 2^1/_2H_2O$, erhalten. Das neutrale Bleisalz ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. Ebenso verhält sich das Silbersalz und das grüne Kupfersalz. Das Magnesiasalz ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich.

Sulfosäuren der Para-brombenzoësäure.

Wird das Para-bromtoluol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_3\\ [4]Br\end{matrix}\right.$ (Schmp. 28°,5; Sdp. 185°), unter gelindem Erwärmen in rauchender Schwefelsäure gelöst, so entstehen zwei Para-bromtoluol-sulfosäuren, welche durch fractionirte Krystallisation ihrer Barytsalze trennbar sind (Hübner und Post [1]). Zuerst scheidet sich das β-Salz: $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_3)_2Ba + H_2O$, in grossen, sehr dünnen Tafeln ab, während das sehr lösliche α-Salz: $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_3)_2Ba + 7H_2O$, erst aus den letzten Mutterlaugen in derben klaren Nadeln oder Säulen anschiesst. Durch Oxydation dieser Säuren mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entstehen nun die beiden, der Theorie nach möglichen Sulfo-p-brombenzoësäuren, von denen im Folgenden die aus β-Salz als γ-Brom-sulfobenzoësäure, die aus α-Salz als δ-Brom-sulfobenzoësäure bezeichnet ist. Da nun die β-Para-bromtoluolsulfosäure bei der Reduction mit Natriumamalgam in Ortho-toluolsulfosäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_3\\ [2]SO_3H\end{matrix}\right.$, welche beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure liefert, übergeht, so muss sie die Constitution: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CH_3\\ [2]SO_3H\\ [4]Br\end{matrix}\right.$, und die γ-Brom-sulfobenzoësäure die Constitution: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [2]SO_3H\\ [4]Br\end{matrix}\right.$, besitzen. Demnach ergiebt sich für die α-Para-bromtoluol-sulfosäure die Formel: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CH_3\\ [3]SO_3H\\ [4]Br\end{matrix}\right.$, und für die δ-Brom-sulfobenzoësäure: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [3]SO_3H\\ [4]Br\end{matrix}\right.$

---

[1]) Ann. Ch. (1873) **169**, 6.

Ferner erhielt Böttinger[1]) bei der Einwirkung von stark rauchender Schwefelsäure auf p-Brombenzoësäure (§. 2101) bei 120—130° ein Gemenge zweier Sulfo-p-brombenzoësäuren, welche sich mit Hülfe ihrer Barytsalze trennen lassen. Böttinger hat von diesen nur diejenige Säure untersucht, deren Barytsalz schwerer löslich ist. Dieselbe macht die Hauptmenge des Reactionsproductes aus und ist mit der δ-Brom-sulfobenzoësäure identisch.

γ-Brom-sulfobenzoësäure[2]): $C_7H_5BrSO_5 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]SO_3H\\ [4]Br\end{cases}$, ist eine leicht lösliche Krystallmasse. Beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron geht sie in eine Säure über, die von Eisenchlorid violett gefärbt wird (Böttinger).

Ihre Salze sind sehr leicht in Wasser löslich. Die neutralen Baryt- und Kalksalze krystallisiren in wasserfreien Nadeln oder Blättchen.

δ-Brom-sulfobenzoësäure[3]): $C_7H_5BrSO_5 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]SO_3H\\ [4]Br\end{cases}$, krystallisirt aus Wasser, worin sie leicht löslich ist, in verfilzten Nadeln oder grossen, durchsichtigen Prismen. Beim Schmelzen mit Kali geht sie in die bei 232—233° schmelzenden Dioxybenzoësäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]OH\\ [4]OH\end{cases}$, über, welche auf dieselbe Weise auch aus β-Brom-sulfobenzoësäure entsteht. Wird das Kalisalz mit ameisensaurem Natron geschmolzen, so wird Benzoësäure, Isophtalsäure und Terephtalsäure gebildet.

Die Salze sind meistens in Wasser leicht löslich und krystallisiren in Nadeln. Das saure Kalisalz krystallisirt mit 1 Mol., das saure Natronsalz mit 2 Mol. H_2O. Das neutrale Barytsalz: $C_7H_3BrSO_5Ba + 3H_2O$, geht mit Salzsäure in das saure Salz über, welches noch 4 Mol. H_2O enthält. Das neutrale Kupfersalz: $C_7H_3BrSO_5Cu + 3H_2O$, bildet sattblaue, fächerförmig gruppirte Nadeln. Das Bleisalz: $C_7H_3BrSO_5Pb + 7H_2O$, ist schwer in Wasser löslich und krystallisirt in ähnlich den Flügeln einer Windmühle gruppirten Krystallen (Böttinger). Das lichtempfindliche Silbersalz ist sehr schwer in Wasser löslich und krystallisirt mit 3 Mol. H_2O in harten Krystallen. Das Kalksalz, Zinksalz und Magnesiasalz sind in Wasser leicht löslich.

Das Natronsalz der δ-Brom-sulfobenzoësäure geht mit Fünffachchlorphosphor in das von Böttinger nicht isolirte δ-Brom-sulfobenzoylchlorid: $C_6H_3\begin{cases}CO.Cl\\ SO_2Cl\\ Br\end{cases}$, über. Letzteres wurde beim Eintragen des Reactionsproductes in Wasser theilweise zersetzt und lieferte ein Gemenge von Dichlorid und δ-Brom-sulfochloridbenzoë-

[1]) Ann. Ch. (1878) **191**, 13. Berl. Ber. (1874) **7**, 1781; (1875) **8**, 374, 1587; (1876) **9**, 177, 802, 1251, 1782.

[2]) Hübner, Post und Weiss, Ann. Ch. (1873) **169**, 26.

[3]) Hübner, Post und Hässelbarth, Ann. Ch. (1873) **169**, 12.

säure: $C_6H_3\begin{cases}CO.OH\\SO_2Cl\\Br\end{cases}$. Aus diesem Gemenge konnte das erwähnte Monochlorid mit Hülfe von Aether, in dem es sehr schwer löslich ist, isolirt werden, während das Dichlorid und etwas Monochlorid in die ätherische Lösung geht.

Die durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigte δ-Brom-sulfochloridbenzoësäure bildet harte, bei 197° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Ihre Lösungen in Wasser, Alkohol und Aether zeigen saure Reaction. Bei längerem Behandeln mit Alkohol geht sie in

δ-Brom-äthylsulfobenzoësäure: $C_6H_3\begin{cases}CO.OH\\SO_2.OC_2H_5\\Br\end{cases}$, über, welche aus Alkohol in glänzenden, bei 84° schmelzenden Blättchen anschiesst. Diese Aethersäure besitzt noch schwach saure Eigenschaften; sie ist in verdünnter, warmer Natronlauge löslich und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder ausgeschieden.

δ-Brom-sulfamidobenzoësäure: $C_6H_3\begin{cases}CO.OH\\SO_2.NH_2\\Br\end{cases}$, entsteht, wenn das Monochlorid mit alkoholischem Ammoniak zusammengebracht wird. Sie ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und krystallisirt in kleinen, bei 229—230° schmelzenden Nadeln.

In Ammoniak ist sie leicht löslich und bildet damit ein Ammoniaksalz, welches beim Erwärmen leicht Ammoniak verliert. Das Barytsalz: $[C_6H_3Br.(SO_2.NH_2)CO_2]_2Ba + 12H_2O$, krystallisirt in kleinen, glänzenden, harten Krystallen.

Böttinger hat ausserdem noch die Einwirkung von Alkohol, Ammoniak und Zinkstaub auf das oben erwähnte Gemenge von Monochlorid und Dichlorid der δ-Brom-sulfobenzoësäure studirt. Alkohol ergab hierbei einen nicht näher untersuchten, bei 75° schmelzenden Körper.

Alkoholisches Ammoniak erzeugte ausser der δ-Brom-sulfamidbenzoësäure (aus dem beigemengten Monochlorid) das δ-Brom-äthylsulfobenzamid: $C_6H_3\begin{cases}CO.NH_2\\SO_2.OC_2H_5\\Br\end{cases}$, welches farblose, in Wasser und Alkohol schwer lösliche, bei 128° schmelzende Nadeln bildet. In wässrigem Ammoniak gelöst, wird es in

δ-Brom-benzamidsulfosäure: $C_6H_3\begin{cases}CO.NH_2\\SO_3H\\Br\end{cases}$ (lange, bei 262° schmelzende Nadeln), verwandelt.

Zinkstaub liefert in alkoholischer Lösung neben Dibrom-sulfidbenzoësäure (§. 2188) zwei Säuren (als Zinksalze), die sich durch Wasser trennen lassen. Von diesen ist die

δ-Brom-sulfibenzoësäure: $C_6H_3\begin{cases}CO.OH\\SO_2H\\Br\end{cases}$, leicht in heissem, sehr schwer in kaltem Wasser löslich und krystallisirt in farblosen, bei 245° schmelzenden Nadeln.

Sie ist eine starke, zweibasische Säure und zersetzt Carbonate mit Leichtigkeit. Durch Auflösen in Barytwasser wird sie in das neutrale Barytsalz verwandelt, welches in Wasser sehr löslich ist. Wird letzteres mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit das saure Barytsalz: $(C_6H_3BrSO_2.CO_2H)_2Ba + 2H_2O$, in langen Nadeln ab. Das saure Kalksalz krystallisirt mit 8 Mol. H_2O.

Die zweite Säure von der Zusammensetzung: $C_7H_5BrSO_3$, ist in warmem Wasser löslich und besitzt die Eigenthümlichkeit beim Kochen der wässrigen Lösung theilweise als Oel abgeschieden zu werden. Sie krystallisirt auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung ihres Natronsalzes in langen, breiten, bei 131° schmelzenden Spiessen. Ihr in Wasser ziemlich schwierig lösliches Barytsalz bildet mit 5 Mol. H_2O grosse, durchsichtige Prismen, die nach kurzer Zeit von selbst oder, wenn man sie senkrecht zur Längenachse ritzt, zu einem krystallinischen Pulver zerfallen. Die Säure verbindet sich mit saurem, schwefligsaurem Natrium zu einer bei 78° schmelzenden Doppelverbindung. Böttinger bezeichnet sie als Sulfibrombenzaldehyd und giebt ihr die Formel: $C_6H_3\begin{cases}COH\\SO_2H\\Br\end{cases}$.

2196. **Nitro-sulfobenzoësäuren**[1].

Mulder erhielt 1840 aus m-Nitrobenzoësäure und rauchender Schwefelsäure eine Sulfo-m-nitrobenzoësäure, welche er nicht näher untersuchte. Er gab von dieser Verbindung nur an, dass das Barytsalz körnige Krystalle bildete. Durch Eintragen von m-Sulfobenzoësäure in ein Gemenge von conc. Schwefelsäure und Salpetersäure gewannen Limpricht und v. Uslar 1858 eine etwas ausführlicher beschriebene Nitro-m-sulfobenzoësäure. Auf dieselbe Weise konnte Remsen 1875 aus p-Sulfamidbenzoësäure eine Nitro-p-sulfobenzoësäure darstellen, welche Hart 1880 auch direct aus p-Sulfobenzoësäure ebenso erhielt, und von welcher er nachwies, dass sie eine Meta-nitro-para-sulfobenzoësäure ist. Hart hat ausserdem in demselben Jahre noch 3 neue Mononitro-sulfobenzoësäuren bereitet, und zwar die eine durch Nitrirung der o-Sulfobenzoësäure, die beiden andern, die Para-nitro-ortho-sulfobenzoësäure und die Ortho-nitro-para-sulfobenzoësäure durch Oxydation der entsprechenden Nitrotoluol-sulfosäure.

α-Nitro-sulfobenzoësäure[2]: $C_7H_5NSO_7 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\[2]SO_3H\\[?]NO_2\end{cases}$, entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ortho-sulfobenzoësäure (Hart).

Von dieser nicht weiter untersuchten Säure ist nur bekannt, dass sie ein mit 3 Mol. Wasser krystallisirendes Barytsalz bildet.

β-Nitro-sulfobenzoësäure, Para-nitro-ortho-sulfobenzoësäure: $C_7H_5NSO_7 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\[2]SO_3H\\[4]NO_2\end{cases}$. Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Para-nitrotoluol entsteht nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg[3]) und Hart[4]) ein Sulfo-para-nitrotoluol: $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_3H\\NO_2\end{cases}$, dessen Sulfo-

---

[1]) Mulder, Ann. Ch. (1840) **34**, 302. Limpricht und v. Uslar, ibid. (1858) **106**, 27. Remsen, ibid. (1875) **178**, 288. Hart, Americ. Ch. J. (1880) **1**, 342.

[2]) Americ. Ch. J. (1880) **1**, 355.

[3]) Ann. Ch. (1870) **155**, 11.

[4]) Americ. Ch. J. (1880) **1**, 349.

gruppe sich in der Orthostellung zu der Methylgruppe befindet, weil Ascher [1]) durch Ueberführung der Nitrogruppe in die Amidogruppe und Ersatz der letzteren durch Wasserstoff eine Ortho-toluolsulfosäure erhalten hat. Diese Para-nitrotoluolsulfosäure wird nun durch Oxydation ihres Kalksalzes mit Kaliumpermanganat nach Hart in eine Nitro-sulfobenzoësäure verwandelt, welcher aus den erwähnten Gründen die obige Constitution zukommen muss. Durch Reduction geht sie in Para-amido-sulfobenzoësäure über.

Salze. Das neutrale Kaliumsalz bildet wasserfreie, schwach gelbliche Prismen, die ziemlich in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Das saure Salz enthält noch 1 Mol. Krystallwasser. Auch das Kupfersalz und das Kalksalz sind in Wasser löslich, das neutrale Barytsalz hingegen ist nur sehr schwierig löslich.

γ-Nitro-sulfobenzoësäure [2]): $C_7H_5NSO_7 = C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [3]SO_3H\\ [?]NO_2\end{matrix}\right.$, wird nach Limpricht und v. Uslar beim Eintragen von Sulfobenzoësäure aus Benzoësäure (der Hauptsache nach Meta-) oder Sulfamidbenzoësäure in ein Gemenge von 1 Th. conc. Salpetersäure und 2 Th. conc. Schwefelsäure dargestellt. Das Reactionsproduct wird nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und nach dem Filtriren eingedampft. Zuerst scheidet sich Baryumnitrat, dann nitro-sulfobenzoësaurer Baryt ab, welcher durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt und durch Zersetzen mit Schwefelsäure in die freie Säure verwandelt wird. Letztere wird durch Abdampfen des Filtrates auf ein kleines Volumen gewonnen. Sie ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt gut. Mit Schwefelammonium wird sie zu γ-Amido-sulfobenzoësäure reducirt.

Das neutrale Barytsalz: $[C_6H_3(NO_2)SO_3.CO_2.]Ba$, krystallisirt mit $1^1/_2$ und mit 3 Mol. H_2O, das saure mit 2 Mol. H_2O; letzteres in Nadeln. Das Silbersalz (kleine Warzen) ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol.

δ-Nitro-sulfobenzoësäure, Ortho-nitro-para-sulfobenzoësäure: $C_7H_5NSO_7 = C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [2]NO_2\\ [4]SO_3H\end{matrix}\right.$. Die o-Nitro-p-toluolsulfosäure: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CH_3\\ [2]NO_2\\ [4]SO_3H\end{matrix}\right.$, welche nach Beilstein und Kuhlberg [3]) aus Ortho-nitrotoluol und Schwefelsäure, nach Engelhard [4]) aus Para-toluolsulfosäure und Salpetersäure entsteht, geht nach Hart [5]) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in o-Nitro-p-sulfobenzoësäure über. Man erhält das saure Kaliumsalz derselben, wenn man das vom Manganniederschlag abfiltrirte Oxydationsproduct mit Salzsäure

[1]) Ann. Ch. (1872) **161**, 1. Berl. Ber. (1871) **4**, 649.
[2]) Ann. Ch. (1858) **106**, 27.
[3]) Ibid. (1870) **155**, 8.
[4]) Ibid. (1870) **155**, 19; vergl. dazu A. Wolkow, Zeitschr. f. Ch. (1870) N. F. **6**, 321.
[5]) Americ. Ch. J. (1880) **1**, 352.

neutralisirt, auf ein kleines Volumen abdampft und dann mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt. Durch Schwefelammonium wird die Säure in Ortho-amido-para-sulfobenzoësäure verwandelt.

ε-Nitro-sulfobenzoësäure, Meta-nitro-para-sulfobenzoësäure[1]:

$C_7H_5NSO_7 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NO_2\\ [4]SO_3H\end{cases}$. Diese Säure entsteht, wenn Para-sulfamidbenzoësäure (Remsen) oder das saure Barytsalz der Para-sulfobenzoësäure (Hart) in das Fünffache eines Gemenges von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure eingetragen und so lange gekocht wird, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Hierauf verdünnt man mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Baryt und dampft das Filtrat ein. Aus dem so erhaltenen Barytsalz wird durch vorsichtiges Versetzen mit Schwefelsäure die Säure in Freiheit gesetzt.

Die freie Säure krystallisirt aus Wasser, in welchem sie sehr löslich ist, mit 2 Mol. Krystallwasser in kurzen, dicken Prismen, die bei 130—131° schmelzen. Wenig löslich ist sie in Alkohol, fast unlöslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sie besitzt die oben gegebene Constitution, weil die aus ihr durch Reduction dargestellte *ε*-Amido-sulfobenzoësäure mit einer Verbindung identisch ist, die nach Griess aus Meta-amidobenzoësäure und Schwefelsäure erhalten werden kann.

Salze. Das neutrale und das saure Kaliumsalz sind in Wasser löslich, das letztere bildet lange, seidenartige Nadeln, die 1½ Mol. Krystallwasser enthalten. Das neutrale Kalksalz und das neutrale Kupfersalz krystallisiren mit 5 Mol. H_2O. Das neutrale Barytsalz: $C_6H_3\begin{cases}CO_2\\ SO_3\end{cases}>Ba$ … $\begin{cases}\\ \\ NO_2\end{cases}$ $+ 4H_2O$, bildet gelbe Nadeln, es ist ebenso wie das saure Barytsalz: $(C_7H_4NSO_7)_2Ba + 6H_2O$, leicht in Wasser löslich.

2197. Amido-sulfobenzoësäuren.

Von den fünf bisher dargestellten Amido-sulfobenzoësäuren entstehen zwei aus Meta-amidobenzoësäure und Schwefelsäure, eine von diesen letzteren Säuren, sowie die drei anderen Isomeren, wurden aus den entsprechenden Nitro-sulfobenzoësäuren durch Reduction mit Schwefelammonium erhalten.

Die Amido-sulfobenzoësäuren sind meist in Wasser schwer lösliche Verbindungen; gegen Basen verhalten sie sich wie zweibasische Säuren, mit Säuren vereinigen sie sich nicht.

α-Amido-sulfobenzoësäure[2]: $C_7H_7NSO_5 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH_2\\ [?]SO_3H\end{cases}$. Griess erhielt 1872 durch Erhitzen von Meta-amidobenzoësäure oder von Carbimid-m-amidobenzoësäure mit rauchender Schwefelsäure auf 170° ein Gemenge

[1]) Remsen, Ann. Ch. (1875) 178, 288. Hart, Americ. Ch. J. (1880) 1, 342.
[2]) Griess, J. pr. Ch. (1872) 5, 244.

von zwei Amido-sulfobenzoësäuren, welche mit Hülfe der Barytsalze trennbar sind. Hierzu wird der nach dem Erkalten des Reactionsproductes erhaltene Krystallbrei in sehr viel kochendem Wasser gelöst, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und die filtrirte Lösung bis zur Krystallisation eingedampft. Es scheidet sich nach einiger Zeit zuerst das Baryumsalz der α-Amido-sulfobenzoësäure: $[C_6H_3(NH_2)CO_2.SO_3]Ba + 2H_2O$, in sechsseitigen Tafeln oder Prismen ab; hieraus kann die freie Säure erhalten werden, wenn man zuerst mit kohlensaurem Ammoniak das Ammoniaksalz bereitet, die Lösung desselben eindampft und mit Salzsäure versetzt. Sie bildet in lufttrockenem Zustande lange schmale vierseitige Blättchen, die in heissem Wasser ziemlich löslich sind und die Formel: $C_6H_3(NH_2)CO_2H.SO_3H + H_2O$, besitzen.

Aus den Mutterlaugen des schwer löslichen Barytsalzes wird bei weiterem Eindampfen das Barytsalz der unten beschriebenen ε-Amidosulfosäure erhalten.

β-Amido-sulfobenzoësäure, Para-amido-ortho-sulfobenzoësäure[1]: $C_7H_7NSO_5 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]SO_3H\\ [4]NH_2\end{cases}$, wurde durch Behandeln des Kaliumsalzes der entsprechenden β-Nitro-sulfobenzoësäure mit Schwefelammonium dargestellt. Das Gemisch wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und nach der Filtration mit Salzsäure versetzt. Die Säure bildet lange zierliche Nadeln, welche sehr wenig in kaltem, besser in kochendem Wasser löslich sind, von Alkohol und Aether jedoch fast gar nicht aufgenommen werden (Hart).

Das neutrale Barytsalz entsteht bei Zusatz von Chlorbaryum zu der Lösung des Ammoniaksalzes und bildet feine Nadeln, welche schwer in Wasser löslich sind und ein Mol. Krystallwasser enthalten.

γ-Amido-sulfobenzoësäure (Amido-meta-sulfobenzoësäure): $C_7H_7NSO_5 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]SO_3H\\ [?]NH_2\end{cases}$. Diese Säure entsteht nach Limpricht und v. Uslar[2] bei der Reduction von γ-Nitro-sulfobenzoësäure mit Schwefelammonium.

Die Lösung der Nitroverbindung wird bei gelinder Wärme mit dem Reductionsmittel eingedampft, mit Salzsäure versetzt und filtrirt. Beim Stehen setzen sich Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden.

Sie bildet lange, weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, welche leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, kaum in Aether löslich sind und beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, verkohlen. Ihre Lösungen reagiren sauer. In Ammoniak ist die Säure löslich. Diese Lösung liefert mit Silbernitrat einen

---

[1]) Hart, Americ. Ch. J. (1880) 1, 351.
[2]) Ann. Ch. (1858) 106, 29.

weissen, beim Kochen der Flüssigkeit sich schwärzenden Niederschlag. Mit Säuren vereinigt sich die γ-Amido-sulfobenzoësäure nicht.

δ-Amido-sulfobenzoësäure, Ortho-amido-para-sulfobenzoësäure[1]: $C_7H_7NSO_5 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]NH_2\\ [4]SO_3H\end{cases}$. Hart stellte diesen Körper durch Reduction des Kaliumsalzes der entsprechenden (δ-) Nitroverbindung (s. o.) mit Schwefelammonium und Zusatz von Salzsäure zu der concentrirten Lösung des Reductionsproductes dar. Die Säure krystallisirt in rhombischen, etwas gelblich gefärbten Blättchen, welche wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, wenig in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Ihre Lösungen, sowie die ihres Barytsalzes zeigen eine schön blaue Fluorescenz.

Das Barytsalz bildet kleine Krystalle, die ziemlich leicht in heissem Wasser löslich sind.

ε-Amido-sulfobenzoësäure, Meta-amido-para-sulfobenzoësäure: $C_7H_7NSO_5 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]NH_2\\ [4]SO_3H\end{cases}$. Wird nach Griess[2]) bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Meta-amidobenzoësäure neben der isomeren α-Säure (s. o.) erhalten. Die beiden Säuren werden durch die Barytsalze getrennt, von denen das der ε-Verbindung, welche die Hauptmenge des Reactionsproductes ausmacht, beim Eindampfen der Mutterlaugen gewonnen wird. Die Säure wird durch Uebersättigen der kochend gesättigten Lösung der Barytsalze mit Salzsäure erhalten; sie krystallisirt wasserfrei. Nach Hart[3]) entsteht dieselbe Säure auch durch Reduction der aus Para-sulfobenzoësäure dargestellten Nitroverbindung mit Schwefelammonium. Ihre Constitution ist durch diese beiden Bildungsweisen aufgeklärt.

Die Säure bildet zarte, weisse, sechsseitige Blättchen, die schwer in Wasser, Alkohol und Aether, sowie in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Bildung eines weissen, nach schwefliger Säure riechenden Dampfes und Hinterlassung einer schwer verbrennlichen Kohle. Mit starker Salpetersäure erwärmt, liefert sie Schwefelsäure und eine leicht lösliche Nitrosäure. Auch durch schmelzendes Kali wird sie leicht zersetzt. Ihr Geschmack ist sauer; sie ist zweibasisch.

Das Barytsalz: $[C_6H_3.(NH_2)(SO_3)(CO_2)]Ba + 3H_2O$, krystallisirt in weissen Nadeln.

Amido-chlor-sulfobenzoësäure: $C_6H_2\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]Cl\\ [6]NH_2\\ [?]SO_3H\end{cases}$, entsteht, wenn β-Amido-chlorbenzoësäure (§. 2151) mit rauchender Schwefelsäure behandelt wird. Das Barytsalz krystallisirt in Warzen.

---

[1]) Americ. Ch. J. (1880) 1, 353.
[2]) J. pr. Ch. (1872) 5, 244.
[3]) Americ. Ch. J. (1880) 1, 347.

Disulfobenzoësäuren.

2198.

α-Disulfobenzoësäure: $C_7H_6S_2O_8 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]SO_3H\\ [4]SO_3H\end{cases}$, bildet sich nach Blomstrand und Hakanson [1]) durch Oxydation der α-Toluoldisulfosäure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, nach Fahlberg [2]) neben dem weiter unten beschriebenen Sulfimid bei der Oxydation des Amids der α-Toluoldisulfosäure mit einer neutralen Lösung von Kaliumpermanganat. Sie entsteht auch beim Erhitzen des Sulfimids mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 160°. In kaltem Wasser ist sie leicht löslich, unlöslich in Alkohol und Aether und bildet bei 285° schmelzende Krystalle. Beim Schmelzen mit Aetzkali unter 250° wandelt sich die α-Disulfobenzoësäure in die bei 194° schmelzende o-p-Dioxybenzoësäure [3]) um, über 250° entsteht Resorcin.

Das saure Kaliumsalz: $C_7H_4S_2O_8K_2 + H_2O$, ist schwer in Wasser löslich und krystallisirt in grossen Krystallen. Das neutrale Kaliumsalz: $C_7H_3S_2O_8K_3 + 2H_2O$, bildet leicht lösliche Prismen. Das saure und das neutrale Baryumsalz sind ziemlich in Wasser löslich.

p-Sulfamid-o-benzoylsulfamidid, Sulfimid der α-Disulfobenzoësäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]CO\diagdown\\ [2]SO_2.NH\\ [4]SO_2.NH_2\end{cases}$, wird bei der Oxydation von α-Toluol-disulfamid mit einer neutralen Lösung von Kaliumpermanganat erhalten und bildet ein krystallinisches, bei 285° schmelzendes Pulver. Die wässrige Lösung desselben reagirt sauer. Wird diese mit Carbonaten neutralisirt, so bilden sich die Salze der, wie es scheint, in freiem Zustande nicht existenzfähigen Disulfamidbenzoësäure.

α-Disulfamidbenzoësäure-äthyläther: $C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OC_2H_5\\ [2]SO_2.NH_2\\ [4]SO_2.NH_2\end{cases}$, wird erhalten, wenn man das Sulfimid mit absolutem Alkohol und trocknem Salzsäuregas zusammenbringt. Er bildet weisse, bei 198—200° schmelzende Nadeln.

α-Sulfamid-sulfobenzoësäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]SO_3H\\ [4]SO_2NH_2\end{cases}$, entsteht, wenn das Sulfimid längere Zeit mit verdünnter Salzsäure gekocht wird. Sie geht wie das Sulfimid und die α-Disulfobenzoësäure beim Schmelzen mit Kali in o-p-Dioxybenzoësäure und schliesslich in Resorcin über.

β-Disulfobenzoësäure: $C_7H_6S_2O_8 = C_6H_3\begin{cases}[1]CO.OH\\ [3]SO_3H\\ [5]SO_3H\end{cases}$. Diese Säure entsteht nach Barth und Senhofer [4]) bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzoësäure in Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid.

Darstellung. Man erhitzt 10 grm Benzoësäure mit 20 grm rauchender Schwefelsäure, füllt das erkaltete Gemisch in eine starke Glasröhre, fügt noch

[1]) Berl. Ber. (1872) **5**, 1088.

[2]) Ibid. (1881) **14**, 1205; Americ. Ch. J. (1881) **2**, 181.

[3]) Ascher, Berl. Ber. (1871) **4**, 649; vergl. auch Tiemann und Reimer, ibid. (1879) **12**, 998, und Senhofer, ibid. (1879) **12**, 1259.

[4]) Ann. Ch. (1871) **159**, 217.

15 grm Phosphorsäureanhydrid und 15—20 grm Schwefelsäureanhydrid hinzu und erhitzt das Gemenge nach dem Zuschmelzen der Röhre 3—4 Stunden auf 250°. Nach beendigter Reaction wird die braungefärbte homogene Masse in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Baryt erhitzt. Man dampft das Filtrat ein und versetzt es mit Salzsäure. Das hierdurch ausgeschiedene saure Barytsalz wird durch Umkrystallisiren gereinigt und schliesslich durch genaues Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure zersetzt. Da jedoch der Baryt nicht vollständig durch die Schwefelsäure zu entfernen ist, so wird das Filtrat bis zur Trockne abgedampft, und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Verjagen des Alkohols löst man in Wasser und lässt die Säure im Vacuum über Schwefelsäure krystallisiren.

Die Säure bildet eine weisse, hygroskopische Krystallmasse, welche bei 130° getrocknet noch 1 Mol. Krystallwasser zurückhält. Letzteres entweicht erst beim Erhitzen auf 140°, wobei die Säure stark gebräunt wird.

Beim Schmelzen der β-Disulfobenzoësäure mit Aetzkali[1]) entsteht eine über 220° schmelzende Dioxybenzoësäure, welche wiederum beim Schmelzen mit Aetznatron[2]) über 350° fast vollständig (80—85 pct. der theoretischen Ausbeute) in Resorcin: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]OH\\ [3]OH\end{matrix}\right.$, verwandelt wird. Auch liefert der Diäthyläther[3]) dieser Dioxybenzoësäure bei der Destillation mit Kalk den bei 235—236° siedenden Resorcin-diäthyläther: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]O.C_2H_5\\ [3]O.C_2H_5\end{matrix}\right.$. Da die β-Disulfobenzoësäure aus m-Sulfobenzoësäure entsteht, ausserdem ihr Kaliumsalz bei der Destillation mit Cyankalium[4]) unter Abspaltung von Kohlensäure in das bei 159° schmelzende Nitril der Isophtalsäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CN\\ [3]CN\end{matrix}\right.$, verwandelt wird, so folgt daraus, dass ihr die Constitution: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [3]SO_3H\\ [5]SO_3H\end{matrix}\right.$, zukommt und dass der obigen Dioxybenzoësäure die Formel: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [3]OH\\ [5]OH\end{matrix}\right.$, entspricht.

Mit der oben genannten Dioxybenzoësäure soll eine gleich zusammengesetzte, bei 232—233° schmelzende Verbindung identisch sein, welche Böttinger beim Schmelzen von β-Brom-sulfobenzoësäure: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [3]Br\\ [4]SO_3H\end{matrix}\right.$, und δ-Brom-sulfobenzoësäure: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [4]Br\\ [3]SO_3H\end{matrix}\right.$, in kleiner Menge erhielt (§. 2195). Sollte diese Identität sich durch genauere Versuche bestätigen, so müssten bei diesen ohnehin sehr wenig quantitativ verlaufenden Reactionen Stellungsverschiebungen angenommen werden. Die diesen Brom-sulfobenzoësäuren entsprechende Dioxybenzoësäure: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CO.OH\\ [3]OH\\ [4]OH\end{matrix}\right.$, ist die Protocatechusäure.

---

[1]) Ann. Ch. (1871) **159**, 222.
[2]) Berl. Ber. (1879) **12**, 1258.
[3]) Ibid. (1878) **11**, 1569.
[4]) Ann. Ch. (1874) **174**, 235.

Die β-Disulfobenzoësäure ist dreibasisch und bildet saure und neutrale Salze, die meistens in Wasser leicht löslich sind und in Nadeln oder dicken Prismen anschiessen. Das neutrale Kaliumsalz: $C_7H_3S_2O_8K_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, verliert sein Krystallwasser bei 130°; das saure Barytsalz: $C_7H_4S_2O_8Ba + 2H_2O$, geht beim Kochen mit Baryumcarbonat in das neutrale Barytsalz: $(C_7H_3S_2O_8)_2Ba_3 + 7H_2O$, über. Das neutrale Kupfersalz krystallisirt mit $8\frac{1}{2}$ H_2O, die bei 130° entweichen. Das neutrale Silbersalz: $C_7H_3S_2O_8Ag_3 + 2H_2O$, ist ein weisser, krystallinischer, lichtbeständiger Niederschlag.

$$\text{Disulfo-o-amidobenzoësäure: } C_7H_7NS_2O_8 = C_6H_2\begin{cases}[1]CO.OH\\ [2]NH_2\\ [?]SO_3H\\ [?]SO_3H\end{cases}.$$

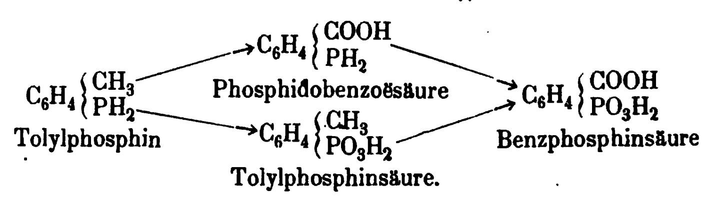
Nach Kubel[1]) entsteht beim Erwärmen von Anthranilsäure mit conc. gewöhnlicher Schwefelsäure keine Amido-sulfobenzoësäure, wird hingegen der Dampf von wasserfreier Schwefelsäure auf o-Amidobenzoësäure geleitet, so wird letztere der Hauptsache nach in eine Disulfosäure verwandelt. Die freie Säure kann man in reinem Zustande erhalten, wenn man das syrupförmige, auf die angegebene Weise gewonnene Reactionsproduct in Wasser löst, mit kohlensaurem Blei neutralisirt, filtrirt, das im Filtrat befindliche Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung bis zur Syrupconsistenz eindampft. Die nach längerem Stehen auskrystallisirende Verbindung bildet zarte, in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht lösliche Nadeln. Beim Erhitzen erleidet sie Zersetzung.

Die Säure ist dreibasisch und bildet mit Basen neutrale und saure Salze. Ihre Verbindungen sind meistens sehr leicht löslich und krystallisiren schlecht. Das aus dem neutralen Silbersalz mit Kochsalz gewonnene neutrale Natronsalz bildet eine spröde, glasige Masse. Das neutrale Barytsalz wurde nicht in reinem Zustande erhalten. Das neutrale Silbersalz: $C_7H_4NS_2O_8Ag_3 + 2H_2O$, ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und bildet sehr harte Krystalle, das $\frac{1}{3}$ saure Silbersalz: $C_7H_5NS_2O_8Ag_2$, seideglänzende Nadeln, ebenso das $\frac{2}{3}$ saure: $C_7H_6NS_2O_8Ag$.

G. Benzphosphinsäuren und Benzarsinsäuren. 2199.

Die Benzphosphinsäuren und die Benzarsinsäuren lassen sich auffassen als Oxydationsproducte der entsprechenden Phosphine und Arsine: der Phosphinbenzoësäuren resp. Arsinbenzoësäuren, die den Amidobenzoësäuren analog constituirt sind und zu den Tolylphosphinen und Tolylarsinen in derselben Beziehung stehen wie die Amidobenzoësäuren zu den Toluidinen. Man könnte sich vorstellen, dass bei der Oxydation der Tolylphosphine resp. Tolylarsine, je nachdem die CH_3-Gruppe oder die PH_2-Gruppe resp. AsH_2-Gruppe zuerst angegriffen wird, je zwei Zwischenproducte entstehen, die dann beide durch weitere Oxydation zu einer Benzphosphinsäure resp. Benzarsinsäure führen würden, wie dies das folgende Schema andeutet:

[1]) Inaug.-Dissert., Göttingen 1860, 28.



Während nun eine Tolylphosphinsäure und eine Tolylarsinsäure bekannt sind, aus denen durch Oxydation thatsächlich die im Folgenden zu besprechende Benzphosphinsäure und Benzarsinsäure entstehen, kennt man den Amidobenzoësäuren entsprechende Phosphido- und Arsidobenzoësäuren noch nicht. Letztere könnten gleichfalls durch Oxydation die Benzphosphinsäuren und Benzarsinsäuren liefern, wie z. B. Aethylphosphin bei der Oxydation in Aethylphosphinsäure übergeht. Auch Tolylphosphinsäure und Tolylarsinsäure sind noch nicht durch Oxydation von Tolylphospin resp. Tolylarsin dargestellt worden, sondern entstehen beim Behandeln von Tolylphosphortetrachlorid und Tolylphosphoroxychlorid resp. Tolylarsentetrachlorid und Tolylarsenoxychlorid mit Wasser.

Die Benzphosphinsäuren und Benzarsinsäuren stehen in ihrem chemischen Charakter und nach ihrer Bildung den Sulfobenzoësäuren am nächsten. Sie werden daher im Anschluss an diese Verbindungen abgehandelt, umsomehr, als bis jetzt die den Amidobenzoësäuren entsprechenden Phosphidosäuren und Arsidobenzoësäuren unbekannt sind. Allerdings liegen in dem p-Benzarsenjodür und p-Benzarsenchlorür Verbindungen vor, die als Arsidobenzoësäure angesehen werden können, in der die zwei mit Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome durch Chlor, resp. Jod substituirt sind.

Von den der Theorie nach möglichen Benzphosphinsäuren und Benzarsinsäuren sind bisher nur die Para-Modificationen dargestellt worden. Dieselben entstehen bei der Oxydation von p-Tolylphosphinsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[4]PO(OH)_2\end{cases}$, und p-Tolylarsinsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[4]AsO(OH)_2\end{cases}$, in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat und werden aus ihren Kaliumsalzen durch Salzsäure in freiem Zustande abgeschieden. Ausserdem hat man aus der Di-p-tolylarsinsäure und der Tri-p-tolylarsinsäure durch Oxydation die Di-p-benzarsinsäure, resp. die Tri-p-benzarsinsäure gewonnen. Durch Behandeln mit Jodwasserstoff liefern p-Benzarsinsäure und die Di-p-benzarsinsäure das Mono-, resp. Di-p-benzarsenjodür, aus welchen durch Behandlung mit Sodalösung Abkömmlinge der arsenigen Säure resultiren: die p-benzarsenige und die di-p-benzarsenige Säure. Die Tri-p-benzarsinsäure wird durch Jodwasserstoff in die tri-p-benzarsenige Säure übergeführt, welche der bis jetzt noch nicht dargestellten Tricarbonsäure des Triphenylamins entspricht.

2200. p-Benzophosphinsäure[1]): $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OH\\[4]PO(OH)_2\end{cases}$, ist leicht in Wasser,

[1]) Berl. Ber. (1881) **14**, 405.

schwerer in Salzsäure und in Alkohol löslich und krystallisirt aus Wasser in atlasglänzenden, verfilzten Nadeln, aus Salzsäure in Tafeln. Beim Erhitzen schmilzt sie, jedoch erst über 300°, und zerfällt bei wenig höherer Temperatur zum Theil in Benzoësäure und Metaphosphorsäure unter gleichzeitiger Verkohlung eines anderen Theiles:

$$C_6H_4\begin{cases}CO.OH\\PO(OH)_2\end{cases} = C_6H_5.CO.OH + HPO_3.$$

Salze und Aether.

Die Benzophosphinsäure ist eine dreibasische Säure. Das zweifach saure Kaliumsalz: $C_6H_4(PO.OH.OH)CO.OK + H_2O$, bildet feine, in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer lösliche Nadeln. Wird dasselbe mit Eisessig erhitzt, oder seine Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt, so scheidet sich das in Wasser schwer lösliche, übersaure Salz: $C_6H_4(PO.OH.OH)COOK + C_6H_4(PO.OH.OH)CO.OH$ ab. Das Barytsalz, Eisensalz und das neutrale Silbersalz sind in Wasser schwer lösliche Niederschläge.

p-Benzophosphinsäure-methyläther: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO.OCH_3\\[4]\,PO.(OCH_3)_2\end{cases}$, entsteht beim Erhitzen von Jodmethyl mit benzophosphinsaurem Silber als eine dicke, nicht krystallisirende und nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit.

p-Benzophosphinsäure-chlorid: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO.Cl\\[4]\,POCl_2\end{cases}$, aus 1 Th. Benzophosphinsäure und 3 Th. Phosphorpentachlorid erhalten, bildet eine farblose, bei 83° schmelzende Krystallmasse und siedet bei 315° völlig unzersetzt. Von kaltem Wasser wird es kaum angegriffen, mit heissem Wasser setzt es sich leicht in Benzophosphinsäure und Salzsäure um. Mit wässrigem Ammoniak entsteht ein als weisses Pulver sich ausscheidendes Amid; mit Alkohol ein Gemisch von neutralem und einfach saurem Aether, das als dicke, in Wasser unlösliche Flüssigkeit beim Verdunsten einer Lösung des Chlorids in Alkohol zurückbleibt. Erhitzt man das Benzophosphinsäurechlorid mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid auf 200°, so zerfällt es, indem p-Chlorbenzoylchlorid, Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür entstehen:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]\,COCl\\[4]\,POCl_2\end{cases} + PCl_5 = POCl_3 + PCl_3 + C_6H_4\begin{cases}[1]\,COCl\\[4]\,Cl\end{cases}.$$

2201. p-Benzarsinsäure[1]): $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO.OH\\[4]\,AsO(OH)_2\end{cases}$. Die Para-benzarsinsäure entsteht bei der Oxydation von Para-tolylarsinsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat. Durch Behandeln der Tolylarsinsäure mit Salpetersäure oder Chromsäure in essigsaurer Lösung konnte sie nicht erhalten werden.

Darstellung. Man versetzt die Lösung von 10 grm Tolylarsinsäure und 6 grm Kalihydrat in 1/4 l Wasser nach und nach mit einer Lösung von 14 grm Kaliumpermanganat in 3/4 l Wasser und lässt das Gemenge mehrere Tage bei etwa 60° bis zur vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit stehen. Hierauf wird von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirt, die Lösung auf ein kleines Volumen eingeengt und mit Eisessig versetzt, wodurch unter Entwick-

---

[1]) La Coste, Ann. Ch. (1881) **208**, 1; Berl. Ber. (1880) **13**, 2176.

lung von etwas Kohlensäure ein Krystallbrei abgeschieden wird. Man entfernt durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade die überschüssige Essigsäure und kocht den trocknen Rückstand mehrmals mit Alkohol aus, wobei nur Kaliumacetat gelöst wird, während das saure Kaliumsalz der Benzarsinsäure zurückbleibt. Um die freie Säure zu erhalten, löst man das Salz in heisser concentrirter Salzsäure. Beim Abkühlen scheidet sich die Säure in Krystallen ab, die besonders schön erhalten werden, wenn man die nicht zu concentrirte Lösung bei etwa 60° der freiwilligen Verdunstung überlässt.

Die Säure bildet grosse, farblose, durchsichtige Tafeln, oder aus concentrirter Lösung perlmutterglänzende Blättchen, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind; aus einer nicht sehr concentrirten Lösung in verdünnter Salzsäure scheidet sich bei längerem Stehen die Säure in feinen, verfilzten Nadeln aus. In kaltem Alkohol ist sie nur wenig, in siedendem leichter löslich, ohne jedoch daraus gut zu krystallisiren; von Eisessig wird sie auch in der Siedehitze nur wenig gelöst. Erhitzt man die Krystalle der Benzarsinsäure, so werden dieselben weiss, undurchsichtig und zerfallen unter Abgabe von 1 Mol. Wasser, dessen letzte Antheile erst bei ziemlich hoher Temperatur entweichen, zu einem schwach gelblich gefärbten Pulver, welches aus p-Arsinobenzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [4]\,AsO_2\end{cases}$, dem der Nitrobenzoësäure entsprechenden Anhydrid der Benzarsinsäure besteht. Die Arsinobenzoësäure ist in kochendem Alkohol löslich. Wird die Benzarsinsäure mit Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, so entstehen Bromderivate; bei längerem Erhitzen der Säure mit Brom und Wasser auf 150° tritt Abspaltung des Arsenrestes ein. Jodwasserstoffsäure und Phosphor führen die Benzarsinsäure in p-Benzarsenjodür: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [4]\,AsJ_2\end{cases}$, über, welches gelbe, in Alkohol, Aether und Chloroform lösliche, bei 153° schmelzende Krystalle bildet. Erhitzt man dasselbe in ätherischer Lösung mit frisch gefälltem, trocknem Chlorsilber im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade, so entsteht Jodsilber und p-Benzarsenchlorür: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [4]\,AsCl_2\end{cases}$, welches einfacher auch aus Benzarsinsäure und Phosphorchlorür erhalten wird und farblose, bei 157° bis 158° schmelzende Nadeln bildet.

Salze. In kohlensauren und ätzenden Alkalien löst sich die Benzarsinsäure leicht zu neutral reagirenden Salzen auf. Das übersaure Kaliumsalz: $C_6H_4<^{CO.OH}_{AsO(OH)_2} + C_6H_4<^{CO.OK}_{AsO(OH)_2}$, welches bei der Darstellung der Benzarsinsäure erhalten wird, krystallisirt in durchsichtigen, triklinen Tafeln. Das Kalksalz: $C_6H_4<^{CO.O\,—\,>Ca}_{AsO\begin{cases}O\\OH\end{cases}} + H_2O$, bildet perlmutterglänzende, in Wasser wenig lösliche Blättchen. Das neutrale Silbersalz: $C_6H_4<^{CO.OAg}_{AsO(OAg)_2}$, ist ein weisser, amorpher, in Wasser unlöslicher, in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslicher Niederschlag.

p-Benzarsinsäure-methyläther: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO.OCH_3\\ [4]\,AsO(OH)_2\end{cases}$, entsteht beim Erhitzen von benzarsinsaurem Silber mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100° und bildet eine krystallinische, in Aether kaum, in Alkohol leicht lösliche Masse, welche durch längeres Kochen mit Wasser oder schneller durch Erwärmen mit Alkalien Zersetzung erleidet.

p-Benzarsenige Säure: $C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [4]\,As(OH)_2\end{cases}$, wird, wenn man Benzarsenjodür in einer Lösung von Natriumcarbonat auflöst und die Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt, als ein krystallinischer Niederschlag erhalten. Sie ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln, die beim Kochen mit concentrirter Salzsäure nicht verändert werden. Wird sie auf 145—160° erhitzt, so verliert sie 1 Mol. Wasser und geht in ein Anhydrid: $C_6H_4<^{CO.OH}_{AsO}$, über, welches einer Nitrosobenzoësäure entsprechen würde.

Das Kalksalz: $[C_6H_4<^{CO.O}_{As(OH)_2}]_2Ca$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei höherer Temperatur 1 Mol. Wasser verlieren. Das Silbersalz: $C_6H_4(As.O)CO_2Ag$, ist ein weisser, in Wasser kaum löslicher Niederschlag.

p-Dibenzarsinsäure: $\begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [4]\end{cases}\\ C_6H_4\begin{cases}[4]\\ [1]\,CO.OH\end{cases}\end{matrix}\Big\}AsO.OH$. Die Säure wird analog wie die Benzarsinsäure durch Oxydation von p-Ditolylarsinsäure mit Kaliumpermanganat dargestellt und bildet glänzende, in Wasser und Alkohol nur wenig lösliche Blättchen.

Die Salze krystallisiren schlecht und wurden bisher noch nicht rein dargestellt. Der Methyläther ist eine krystallinische, über 280° schmelzende Masse.

p-Dibenzarsenjodür: $\begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [4]\end{cases}\\ C_6H_4\begin{cases}[4]\\ [1]\,CO.OH\end{cases}\end{matrix}\Big\}AsJ$, entsteht beim Erhitzen von p-Dibenzarsinsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor, ist leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich und schmilzt erst über 280°. Beim Behandeln mit einer Sodalösung geht es in

p-Dibenzarsenige Säure: $\begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}[1]\,CO.OH\\ [4]\end{cases}\\ C_6H_4\begin{cases}[4]\\ [1]\,CO.OH\end{cases}\end{matrix}\Big\}As.OH$, über. Dieselbe ist schwer in Wasser und verdünnten Mineralsäuren, leichter in Alkohol löslich.

Das Kalksalz: $As.(OH).(C_6H_4.COO)_2Ca + 2H_2O$, ist ein weisser, pulveriger Niederschlag.

p-Tribenzarsinsäure: $As(OH)_2\begin{cases}[1]\,C_6H_4\,[4]\,CO.OH\\ [1]\,C_6H_4\,[4]\,CO.OH\\ [1]\,C_6H_4\,[4]\,CO.OH\end{cases}$. Die p-Tribenz-

arsinsäure entsteht bei der Oxydation von Tritolylarsin mit einer Lösung von Kaliumpermanganat und bildet aus der erhaltenen Lösung des Kaliumsalzes mit Salzsäure gefällt einen weissen, voluminösen Niederschlag, der zu einem kaum krystallinischen Pulver eintrocknet. Aus Alkohol oder Aether wird sie in krystallinischen Krusten erhalten. Bei der Reduction geht sie in tribenzarsenige Säure über.

Das Kaliumsalz: $AsO(C_6H_4.CO_2K)_3$, bildet krystallinische, in Wasser leicht lösliche Krusten.

p-Tribenzarsenige Säure, Arsentribenzoësäure: $As\begin{cases}[1]\,C_6H_4\,[4]\,CO.OH\\ [1]\,C_6H_4\,[4]\,CO.OH\\ [1]\,C_6H_4\,[4]\,CO.OH\end{cases}$, wird bei der Reduction der p-Tribenzarsinsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhalten und bildet aus Aether krystallisirt kleine, farblose, erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

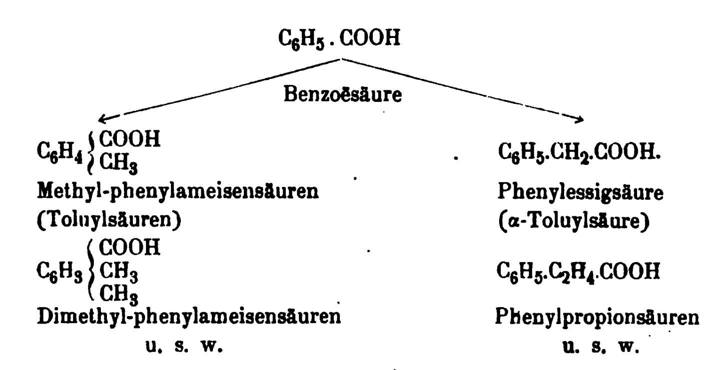
Das Natronsalz krystallisirt mit 2 Mol. H_2O in feinen, kurzen Nadeln, das Silbersalz ist ein schwach gelblicher Niederschlag, der zu einer bräunlichen, spröden Masse eintrocknet.

2202. ## Mit der Benzoësäure homologe Säuren.

[Bearbeitet von R. Anschütz.]

Die Constitution, die verschiedenen Arten der Homologie und die Isomerie der mit der Benzoësäure homologen Säuren ist in der Einleitung (§. 2015) zu den einbasischen Säuren: $C_nH_{2n-8}O_2$, ausführlich abgehandelt worden, und es findet sich dort eine Tabelle zusammengestellt, in welcher für diejenigen aromatischen einbasischen Säuren, die den vier einfachsten Formeln entsprechen, alle denkbaren Modificationen aufgeführt und gleichzeitig die dermalen bekannten Säuren angegeben sind.

Die verschiedenen Arten der Homologie werden bei den einbasischen aromatischen Säuren entweder durch Verlängerung der sauren Seitenkette, oder durch Vermehrung der Seitenketten, oder durch Verlängerung der als Seitenketten vorhandenen Alkoholradicale, oder Combinationen dieser Möglichkeiten veranlasst. Es lassen sich demgemäss die mit der Benzoësäure homologen Säuren in verschiedene homologe Reihen zusammenstellen, allein einigermassen vollständig sind nur die zwei Reihen, die nach den beiden zuerst angegebenen Veränderungsweisen: Verlängerung der sauren Seitenkette und Vermehrung der Seitenketten entstanden sind und deren erste Glieder sich beide unmittelbar von der Benzoësäure ableiten:



So viele Aehnlichkeiten im ganzen chemischen Charakter die einbasischen aromatischen Säuren alle untereinander zeigen, so stehen sich doch die einzelnen Glieder derselben homologen Reihe chemisch näher als zwei verschiedenen Reihen angehörige Säuren. Die *α*-Toluylsäure oder Phenylessigsäure ist mit der Hydrozimmtsäure in vielen Beziehungen näher verwandt als mit den drei anderen isomeren Toluylsäuren u. s. w.

Am längsten ist von den mit der Benzoësäure homologen Säuren die Cuminsäure bekannt, die bereits 1841 von Gerhardt und Cahours entdeckt wurde. 1847 fand Noad die erste Toluylsäure und zwar die Para-Modification der Methyl-phenylameisensäure, 1855 Cannizzaro die isomere *α*-Toluylsäure oder Phenylessigsäure. 1862 gewann Erlenmeyer die Hydrozimmtsäure, 1867 Fittig die isomere Mesitylensäure u. s. w. Keine der mit der Benzoësäure homologen Säuren ist annähernd in der Ausdehnung untersucht, wie die Benzöesäure selbst. Auch von der *α*-Toluylsäure oder Phenylessigsäure, der am sorgfältigsten studirten und in vielen Beziehungen wichtigsten und interessantesten hierher gehörigen Säure, wurden bis jetzt bei weitem noch nicht so viele Abkömmlinge dargestellt, wie von der Benzoësäure, wenn auch fast alle den wichtigeren Benzoyl- und Benzenylverbindungen entsprechenden Phenylessigsäureabkömmlinge bekannt geworden sind.

Der chemische Charakter der mit der Benzoësäure homologen Säuren, ihre Bildungsweisen, ihre hauptsächlichsten Zersetzungen und die Metamorphosen, sowohl die durch Veränderung der Carboxylgruppe, als die durch Veränderung des Benzolrestes hervorgebrachten sind früher (§§. 2018, 2019) ausführlich besprochen worden.

Es verdient an dieser Stelle hervorgehoben zu werden, dass bei keiner anderen Gruppe von aromatischen Substanzen die Umwandlungen, welche sie bei der Einführung in den Organismus erleiden, bis jetzt so genau untersucht ist, wie bei den einbasischen Säuren: $C_nH_{2n-8}O_2$. Die Benzoësäure und die substituirten Benzoësäuren verwandeln sich in Hippursäure oder Benzoylglycocoll, resp. in substituirte Hippursäuren. Die p-Toluylsäure geht in p-Tolursäure, die Phenylessigsäure in Phenylacetursäure, die Cuminsäure in Cuminursäure über, während die Hydrozimmtsäure zu Benzoësäure oxydirt wird und als Hippursäure im Harn erscheint.

Gewisse Regelmässigkeiten in der Bildung der Substitutionsproducte, bei denen Substitution von Wasserstoffatomen des Benzolrestes stattgefunden hat, wie die vorzugsweise Entstehung von Ortho- und Para-Derivaten aus der Phenylessigsäure, von Meta-Derivaten aus der p-Toluylsäure und der Cuminsäure, von α-Derivaten bei der directen Substitution der Mesitylensäure und Aehnliches, werden bei den einzelnen Säuren besprochen. §. 2018 II wurde auch bereits darauf aufmerksam gemacht, dass gerade so wie die aromatischen Oxy-alkohole und Oxy-aldehyde auch die Oxy-säuren, bei denen also Wasserstoff des Benzolrestes durch den Wasserrest OH substituirt ist, ihrer Wichtigkeit wegen abgetrennt von den übrigen Substitutionsproducten in besondern Abschnitten abgehandelt werden. Ferner ist §. 2018 III, IV auseinandergesetzt, dass die durch Veränderung längerer saurer Seitenketten, oder durch Veränderung in Kohlenwasserstoffseitenketten entstehenden Derivate der mit der Benzoësäure homologen Säuren, die bei der Benzoësäure selbst fehlen, bei dem in diesem Werke eingehaltenen System späteren Kapiteln vorbehalten bleiben.

Eine Kategorie von Abkömmlingen dagegen muss hier genauer betrachtet werden, auf die in den einleitenden Bemerkungen zu den einbasischen aromatischen Säuren (§§. 2015—2019) noch nicht näher eingegangen worden ist, nämlich die Klasse der durch eine eigenthümliche Art von Condensation entstandenen Körper, bei deren Bildung eine Verknüpfung einer kohlenstoffhaltigen und einer kohlenstofffreien Seitenkette stattgefunden hat.

Schon in dem im Anschluss an den o-Nitrobenzaldehyd abgehandelten o-Benzylennitrilin (§. 2011) liegt wahrscheinlich eine Substanz vor, deren Bildung aus o-Nitro- resp. o-Amidobenzaldehyd analog derjenigen der hier zu besprechenden Körper erfolgt:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CHO\\ [2]NH_2\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}[1]CH\\ \quad\vert\\ [2]N\end{cases}$$

(o-Amidobenzaldehyd) o-Benzylennitrilin.

Bei den orthosubstituirten Benzoësäuren kamen gleichfalls verschiedene Beispiele solcher unter Wasseraustritt erfolgenden Verknüpfungen einer kohlenstoffhaltigen und einer kohlenstofffreien Seitenkette vor. Aus der o-Hydrazinbenzoësäure entsteht durch Salzsäure oder Essigsäure leicht das o-Benzoylhydrazid (§. 2184), aus dem Kaliumsalz der o-Sulfamidbenzoësäure wird bei dem Versuch die Säure mit Salzsäure in Freiheit zu setzen sofort das o-Benzoylsulfamidid (§. 2191) gebildet.

$$C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [2]NH-NH_2\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}[1]CO\diagdown\\ [2]NH-NH\end{cases}$$

o-Hydrazinbenzoësäure o-Benzoylhydrazid.

$$C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [2]SO_2NH_2\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}[1]CO\diagdown\\ [2]SO_2.NH\end{cases}$$

(o-Sulfamidbenzoësäure) o-Benzoylsulfamidid.

Eine in gewisser Hinsicht analoge Verbindung zweier Seitenketten, einer kohlenstoffhaltigen und einer kohlenstofffreien, findet indessen auch bei

einigen Benzoldisubstitutionsproducten statt, bei denen die substituirenden Gruppen nicht in Ortho-Stellung stehen. So nimmt man z. B. in der freien m-Diazobenzoësäure (§. 2180) die in Meta-Stellung befindlichen substituirenden Gruppen miteinander verbunden an.

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.O\\ [3]N_2\diagup\end{matrix}\right.$$

m-Diazobenzoësäure.

Gerade bei den Ortho-Diderivaten scheinen jedoch solche innere Condensationen mit besonderer Leichtigkeit zu erfolgen und zwar in vielen Fällen so leicht, dass man die entsprechenden Muttersubstanzen, wie den o-Amidobenzaldehyd, die o-Sulfamidbenzoësäure u. s. w. bis jetzt nicht darstellen konnte, weil bei dem Versuch, sie in freiem Zustand abzuscheiden, sofort die Verbindung der kohlenstoffhaltigen und der kohlenstofffreien Seitenkette eintrat.

Ein hervorragendes Interesse beanspruchen die von einigen Homologen der Benzoësäure sich ableitenden inneren Ortho-Condensationsproducte, die zu den einfachsten Umwandlungsproducten des Indigos einer- und zu denen einiger Alkaloide andrerseits in nächster Beziehung stehen. Die zwei Verbindungen, die hier aufgeführt werden müssen, sind das Oxindol (§. 2240), das innere Condensationsproduct der o-Amidophenylessigsäure und das Hydrocarbostyril (§. 2267), das innere Condensationsproduct der o-Amido-β-phenylpropionsäure (o-Amidohydrozimmtsäure). Die beiden nicht condensirten Muttersubstanzen sind bis jetzt unbekannt.

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CO.OH\\ [2]NH_2\end{matrix}\right.$	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CO\\ [2]NH\diagup\end{matrix}\right.$
(o-Amido-phenylessigsäure)	Oxindol.
$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [2]NH_2\end{matrix}\right.$	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CH_2.CO\\ [2]NH\text{———}\end{matrix}\right.$
(o-Amido-β-phenylpropionsäure)	Hydrocarbostyril.

Bei den zuletzt besprochenen Condensationsvorgängen fand die Verknüpfung der beiden in Ortho-Stellung befindlichen Seitenketten immer so statt, dass die Verknüpfung durch Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung bewirkt wurde. Es muss hier bereits darauf hingewiesen werden, dass analoge Erscheinungen bei den später abzuhandelnden Oxyverbindungen vorkommen, nur sind dort die beiden in Ortho-Stellung stehenden substituirenden Reste durch Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung miteinander vereinigt, wie z. B. bei dem Salicylid und dem Cumarin.

Säuren: $C_8H_8O_2$. 2203.

Die Säuren von der Formel: $C_8H_8O_2$, entsprechen den Aldehyden von der Formel: C_8H_8O (§. 2013) und den primären Alkoholen: $C_8H_{10}O$ (§. 1990), als deren Oxydationsproducte sie aufgefasst werden können. Die Theorie lässt vier isomere Säuren: $C_8H_8O_2$, voraussehen, die sämmtlich bekannt sind (vergl. §. 2017). Man unterscheidet sie in der Benennung als o-, m-, p-Toluylsäure und α-Toluylsäure oder als o-, m-, p-Methylphenylameisensäure resp. Phenylessigsäure. Während für die drei erst aufgeführten Säuren die Namen

o-, m-, p-Toluylsäure am gebräuchlichsten sind, bezeichnet man in neuerer Zeit die vierte Toluylsäure meist als Phenylessigsäure.

Die den vier Toluylsäuren entsprechenden Alkohole und Aldehyde sind noch so wenig untersucht, dass, wie für die substituirten Benzoësäuren, die Gewinnung der Toluylsäuren aus den zugehörigen Alkoholen und Aldehyden den andern Darstellungsmethoden gegenüber ganz in den Hintergrund tritt.

2204. Ortho-toluylsäure.

o-Toluylsäure[1], o-Methylphenyl-ameisensäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [2]CH_3\end{cases}$.

Die o-Toluylsäure wurde von Fittig und Bieber entdeckt bei der Oxydation von o-Xylol (von F. und B. durch Destillation der p-Xylylsäure §. 2247 über Kalk erhalten) mit verdünnter Salpetersäure. Piccard zeigte, dass die o-Toluylsäure auch bei der Behandlung des Cantharens: C_8H_{12} (eines Dihydrürs des o-Xylols) mit Salpetersäure sich bildet. Ferner wurde ihre Entstehung von Weith beim Verseifen ihres mit Kupferpulver aus o-Tolylsenföl dargestellten Nitrils beobachtet; aus dem mit Cyankalium und o-toluolsulfosaurem Kalium gewonnenen Nitril hatten sie Fittig und Ramsay früher bereits dargestellt. Kekulé lehrte den Uebergang des o-Jodtoluols (aus o-Toluidin) in o-Toluylsäure kennen, der leichter als nach der Kekulé'schen Methode (Einwirkung von Kohlensäure und Natrium) mittelst der Wurtz'schen Reaction durch Natriumamalgam und Chlorkohlensäureäther bewirkt wird. Schon vor Kekulé hatte Wurtz[2]) bei der Synthese der p-Toluylsäure (Schmp. 176°) in Folge der Anwendung nicht völlig reinen, durch Bromiren von Toluol bereiteten Monobromtoluols neben der Parasäure eine bereits bei 90° schmelzende Säure erhalten, die er als identisch mit der Meta-toluylsäure ansah. Fittig machte darauf aufmerksam, dass es wahrscheinlicher nicht ganz reine o-Toluylsäure gewesen sei, da beim Bromiren des Toluols neben p-Bromtoluol sich bekanntlich nicht unbeträchtliche Mengen der Orthoverbindung bilden. Hessert reducirte das früher für o-Phtalsäurealdehyd gehaltene, lactidartige Anhydrid der Benzol-o-alkohol-carbonsäure, das Phtalid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\ [2]CH_2\end{cases}>O$ durch Kochen mit bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure zu o-Toluylsäure.

Darstellung. Sofort rein erhält man die Säure nach dem von Weith befolgten Verfahren. Meist mit p-Toluylsäure verunreinigte o-Toluylsäure resultirt bei der Oxydation des von p-Xylol schwer zu befreienden o-Xylols. Man kocht das o-Xylol mit einem grossen Ueberschuss verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpeter-

---

[1]) Fittig und Bieber, Ann. Ch. (1870) **156**, 242. Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 495. Ramsay und Fittig, Ann. Ch. (1873) **168**, 242. Zeitschr. f. Ch. (1871) N. F. **7**, 586. Weith, Berl. Ber. (1873) **6**, 419. Kekulé, Berl. Ber. (1874) **7**, 1007. Jannasch, Berl. Ber. (1874) **7**, 110. Piccard, Berl. Ber. (1879) **12**, 579. Hessert, Berl. Ber. (1878) **11**, 238.

[2]) Wurtz, Ann. chim. phys. (1872) [4] **27**, 375; Compt. rend. (1870) **70** 350. Fittig, Zeitschr. f. Ch. (1870) N. F. **6**, 198. Anm.

säure von 1,4 spec. Gew. auf 2 Vol. Wasser) unter Rückflusskühlung, bis der Kohlenwasserstoff verschwunden ist. Die beim Erkalten der Oxydationsflüssigkeit sich abscheidende Säure wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, mit Zinn und Salzsäure von Nitroverbindungen befreit und aus Wasser umkrystallisirt. Von der p-Toluylsäure lässt sich die o-Toluylsäure nahezu vollständig durch Ueberführung in die Calciumsalze trennen, von denen das der o-Säure in Alkohol (von 0,83 spec. Gew.) wenig löslich ist. (Fittig und Ramsay.)

Eigenschaften. Aus verdünnter, wässriger Lösung scheidet sich die o-Toluylsäure in zolllangen, wasserhellen, glänzenden Spiessen ab, die bei 102° schmelzen, sich in kaltem Wasser wenig, in siedendem leichter und in Alkohol sehr leicht lösen (Fittig und Bieber). Bei der Oxydation mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure wird die o-Toluylsäure völlig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt (Fittig und Bieber; Jannasch). Dagegen gelingt die Umwandlung der in ihr enthaltenen Methylgruppe in die Carboxylgruppe, wenn man statt Chromsäure Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (Weith [1]) oder verdünnte Salpetersäure (Piccard) anwendet, in beiden Fällen entsteht die gewöhnliche oder o-Phtalsäure (Schmp. 182°). Concentrirte Salpetersäure verwandelt die o-Toluylsäure in eine Mononitro-o-toluylsäure (Fittig und Bieber).

Salze und Aether. Calciumsalz: $(C_8H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$, kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln, schwer löslich in Alkohol (Fittig und Bieber); Baryumsalz: $(C_8H_7O_2)_2Ba + 3^1/_2H_2O$, in Wasser leicht lösliche Nadeln; Kupfersalz, grüner Niederschlag; Silbersalz, Nadeln (P. Bredt [2]). Der Aethyläther: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.OC_2H_5\\ [2]CH_3\end{cases}$, ist eine farblose Flüssigkeit, die nach Bredt bei 223—225°, nach Ador und Rilliet [3]) bei 219°,5 (Bar. 713 mm) siedet und bei — 10° nicht erstarrt.

o-Toluylsäure-chlorid, o-Toluylchlorid: $C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\ [2]CH_3\end{cases}$. Das von Ador und Rilliet dargestellte Chlorid der o-Toluylsäure siedet bei 211° (bei 733 mm Quecksilberdruck), mit Aluminiumchlorid und Benzol behandelt geht es in o-Tolyl-phenylketon über.

o-Toluylsäure-amid, o-Toluylamid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CONH_2\\ [2]CH_3\end{cases}$. Erhitzt man das Nitril der Toluylsäure drei bis vier Stunden mit alkoholischem Kalihydrat auf 130°, so wird dasselbe zum geringsten Theil in das Kaliumsalz der Säure übergeführt. Es hinterbleibt nach dem Verdampfen des Alkohols ein braunes, krystallinisch erstarrendes Oel, in dem das o-Toluylamid vorliegt. Durch Umkrystallisiren dieses in seinen Eigenschaften dem Benzamid (§. 2046) sehr nahe stehenden Körpers aus siedendem Wasser erhält man feine, lange, seideglänzende Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind und bei 138° schmelzen. Mit

[1]) Berl. Ber. (1874) 7, 1057.
[2]) Inaug.-Dissert., Tübingen 1875; vergl. Städel's Jahresb. (1875) 3, 301.
[3]) Berl. Ber. (1879) 12, 2301.

concentrirter Salzsäure auf 180° erhitzt, geht das Amid in die o-Toluylsäure über (Weith [1]).

o-Toluonitril, o-Methyl-benzonitril: $C_6H_4 \begin{cases} [1]CN \\ [2]CH_3 \end{cases}$. Die Bildung dieses Cyanides bewirkten bereits Fittig und Ramsay [2]), indem sie o-toluolsulfosaures Kalium und Cyankalium destillirten, allein sie verseiften das Reactionsproduct sofort, ohne sich mit der Reindarstellung des Nitrils aufzuhalten. Weith [3]) dagegen gewann den Körper als Mittelglied einer Reihe von Reactionen, die von dem o-Toluidin zur o-Toluylsäure in analoger Weise wie vom Anilin zu der Benzoësäure (§. 2019, 4 g; §. 2020, 2083) führen. Das o-Toluidin wird nämlich in das Senföl verwandelt, dieses mit Kupferstaub erhitzt, und das zunächst gebildete Isonitril durch einstündiges Erhitzen im Oelbad unter Rückfluss in das o-Toluonitril übergeführt. Als Nebenproduct bildet sich bei dieser Reaction ein hochsiedender, in feinen Nadeln krystallisirender Körper. Das reine o-Toluonitril ist eine farblose, stark lichtbrechende, bei 203—204° (corr.) constant siedende Flüssigkeit. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 130° geht es in o-Toluylsäureamid, durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180—200° in o-Toluylsäure über.

2205. Substituirte o-Toluylsäuren. Die Theorie lässt zwei Kategorieen substituirter o-Toluylsäuren voraussehen, solche, bei denen die Wasserstoffatome der Methylgruppe und solche, bei denen die Wasserstoffatome des Benzolrestes substituirt sind. Die erste Kategorie von Substanzen wird dem in diesem Werk eingehaltenen System nach später abgehandelt bei den Verbindungen mit zwei Seitenketten, deren beide endständigen Kohlenstoffatome Veränderungen erlitten haben. Zu der zweiten Art, die hier besprochen wird, gehört nur eine bis jetzt bekannt gewordene Verbindung, eine der vier denkbaren Mononitro-o-toluylsäuren.

Mononitro-o-toluylsäure: $C_6H_3(NO_2) \begin{cases} [1]COOH \\ [2]CH_3 \end{cases}$, entsteht nach Fittig und Bieber [4]) beim Erwärmen von o-Toluylsäure mit concentrirter Salpetersäure. Die Säure ist in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich leicht löslich und krystallisirt in farblosen, bei 145° schmelzenden Nadeln. Die Stellung der NO_2-Gruppe ist noch nicht experimentell bestimmt.

Calciumsalz: $[C_8H_6(NO_2)O_2]_2Ca + 2H_2O$, leicht löslich, krystallisirt in feinen Nadeln (Fittig und Ramsay. Baryumsalz: $[C_8H_6(NO_2)O_2]_2Ba + 3H_2O$, Nadeln. Silbersalz, weisser Niederschlag (Bredt [5]).

Aethyläther: $C_7H_6(NO_2).CO_2C_2H_5$, farblose, etwa bei 300° siedende Flüssigkeit, die bei niederer Temperatur krystallinisch erstarrt (Bredt [5]).

---

[1]) Berl. Ber. (1873) 6, 420.
[2]) Ann. Ch. (1873) 168, 246.
[3]) Berl. Ber. (1873) 6, 419.
[4]) Ann. Ch. (1870) 156, 244.
[5]) Inaug.-Dissert., Tübingen 1875. Städel's Jahresb. (1875) S. 301.

Meta-toluylsäure. 2206.

m-Toluylsäure, m-Methylphenyl-ameisensäure[1]: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [3]CH_3\end{matrix}\right.$.

Bei der Oxydation des Steinkohlentheerxylols, das bekanntlich gewöhnlich grossentheils aus m-Xylol besteht, mit verdünnter Salpetersäure (1 Volum Salpetersäure und 3 Volum Wasser) erhielt Ahrens zuerst ein niedrig schmelzendes Säuregemisch (Schmp. 72—76°), das er nicht direct zu zerlegen vermochte. Er führte dasselbe in monogebromte Producte über und reducirte die bei 205—206° schmelzende Monobrom-m-toluylsäure mit Natrium-amalgam, wodurch er eine bei 90—93° schmelzende Säure gewann. Etwas später, aber unabhängig von Ahrens fand Tawildarow die Isotoluylsäure gleichfalls bei der Oxydation des rohen Xylols mit Salpetersäure. Auch mit Kaliumpermanganat geht m-Xylol in m-Toluylsäure über (H. Schrötter[2]). Völlig rein erhielt v. Richter die m-Toluylsäure durch Umwandlung des bei 45° schmelzenden p-Brom-o-nitrotoluols in das Nitril einer Brom-m-toluylsäure, durch deren Reduction mit Natriumamalgam die bromfreie Säure gewonnen wird. Böttinger und Ramsay zeigten, dass bei der Destillation des Kalksalzes der bei der Oxydation des Mesitylens als zweites Oxydationsproduct entstehenden Uvitinsäure mit Kalkhydrat im Bleibad m-Toluylsäure resultirt. Weith und Al. Landolt stellten die m-Toluylsäure durch Erhitzen des bei der Destillation von m-Toluylsenföl über Kupfer erhaltenen Nitrils mit concentrirter Salzsäure auf 180—200° dar.

Besonders wichtig ist die Bildung der m-Toluylsäure aus Uvitinsäure, wodurch die relative Stellung der Methylgruppe zur Carboxylgruppe festgestellt und eine der sicheren Grundlagen für die Ortsbestimmungen der substituirenden Gruppen in Benzolderivaten gewonnen wurde. Folgende Formeln versinnlichen den Zusammenhang der m-Toluylsäure mit Mesitylen, dessen Constitution, als symmetrisches Trimethylbenzol, experimentell von Ladenburg[3]) bewiesen worden ist:

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CH_3\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{matrix}\right., \quad C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{matrix}\right., \quad C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [3]CH_3\\ [5]COOH\end{matrix}\right., \quad C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [3]CH_3\end{matrix}\right.$$

Mesitylen, Mesitylensäure, Uvitinsäure, m-Toluylsäure.

Zu der Ueberführung des bei 45° schmelzenden Nitro-bromtoluols in m-Toluylsäure ist Folgendes zu bemerken. Das bei 45° schmelzende Nitro-bromtoluol geht bei der Reduction in o-Toluidin über, während es aus p-Bromtoluol durch Nitriren erhalten wird, es hat daher folgende Constitution:

---

[1]) Ahrens, Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. 5, 106. Tawildarow, Berl. Ber. (1871) 4, 410; Zeitschr. f. Ch. (1870) N. F. 6, 418. v. Richter, Berl. Ber. (1872) 5, 424. Böttinger und Ramsay, Ann. Ch. (1873) 168, 257. Weith und Al. Landolt, Berl. Ber. (1875) 8, 719.

[2]) Privatmittheilung.

[3]) Ladenburg, Ann. Ch. (1875) 179, 163.

CH_3 CH_3 CH_3

NO_2 NH_2

Br Br

p-Bromtoluol → p-Brom-o-nitrotoluol → o-Toluidin.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Cyankalium auf 220° liefert es das Nitril einer gebromten Toluylsäure, die bei der Reduction mit Natriumamalgam in m-Toluylsäure übergeht, bei der also die COOH-Gruppe, die anstatt der in Ortho-Stellung befindlichen NO_2-Gruppe des p-Brom-o-nitrotoluols eingetreten ist, die m-Stellung einnimmt:

CH_3 CH_3

COOH COOH

Br

Eine analoge Wanderung der Cyangruppe findet, wie §. 2089 erwähnt wurde, bei der Einwirkung von Cyankalium auf halogensubstituirte Nitrobenzole statt. In der dort citirten Abhandlung versucht v. Richter den Mechanismus dieser auffallenden Reaction zu interpretiren.

Darstellung. Brückner[1]) empfiehlt durch vorhergegangenes Kochen mit verdünnter Salpetersäure gereinigtes m-Xylol in Portionen von 5—10 grm mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure auf 2 Vol. Wasser) in geschlossenen Röhren ein oder zwei Tage auf 130—150° zu erhitzen und mit Wasserdampf die m-Toluylsäure von den Nebenproducten zu trennen.

Eigenschaften und Umwandlungen. Die m-Toluylsäure bildet aus Wasser, in dem sie sich leichter als die Ortho- und Para-säure löst, krystallisirt feine farblose Nadeln, die bei 108—109° schmelzen und sich sublimiren lassen. Mit Wasserdampf ist die Säure leicht flüchtig (v. Richter; Böttinger und Ramsay). Durch Oxydation mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure geht die m-Toluylsäure in die Isophtalsäure über.

Salze und Aether. Silbersalz: $C_7H_7.COOAg$, kleine, breite, glänzende, farblose Nadeln, die in heissem Wasser mässig, in kaltem nur wenig löslich sind (Weith und Al. Landolt). Calciumsalz: $(C_8H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$ (Böttinger und Ramsay), grosse Büschel von glänzenden, spiessförmigen Krystallen, welche dem aus Wasser krystallisirten benzoësauren Kalk sehr ähnlich sehen. Baryumsalz: $(C_8H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$, glänzende Blättchen.

m-Toluylsäure-äthyläther: $C_7H_7.CO.OC_2H_5$, ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 224,5—226°,5 siedet.

m-Toluylsäure-chlorid: $C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\ [3]CH_3\end{cases}$, entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure. Es siedet bei 218° (724mm) und liefert mit Benzol, unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid, das

[1]) Berl. Ber. (1876) 9, 405.

m-Tolyl-phenyl-keton, welches im Anschluss an das m-Tolyl-phenyl-methan beschrieben werden soll (Ador und Rilliet[1]).

m-Tolursäure lag wahrscheinlich in der von Schultzen und Naunyn[2]) im Harn nach dem Genuss von Xylol beobachteten Säure vor. Sie bildete farblose, in Alkohol, Aether und Alkalien lösliche Tropfen, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten.

Silbersalz, schwer löslich in Wasser, scheidet sich aus der heissen Lösung in krystallinischen Körnern ab. Baryumsalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Zinksalz: $[C_{10}H_{10}NO_3]_2Zn + 4H_2O$, weisse, silberglänzende Blättchen. Kupfersalz: $[C_{10}H_{10}NO_3]_2Cu + 6H_2O$, kleine blaugrüne Drusen mikroskopischer, stern- oder garbenförmig gruppirter Nadeln.

m-Toluonitril. Dieser Körper entsteht analog dem o-Toluonitril (§. 2204), wenn m-Tolylsenföl: $C_6H_4\begin{cases}[1]NCS\\ [3]CH_3\end{cases}$, mit überschüssigem, frisch reducirtem Kupferpulver im Oelbad auf 200—230° erhitzt wird. Neben dem Nitril wurde eine kleine Menge eines in Nadeln krystallisirenden Körpers beobachtet. In völlig reinem Zustand ist das m-Toluonitril noch nicht dargestellt worden, es besitzt einen bittermandelölartigen Geruch und geht beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180—200° in m-Toluylsäure über (Weith und Al. Landolt).

Chlor-m-toluylsäuren. 2207.

Es sind bis jetzt keine Säuren bekannt geworden, die man mit voller Gewissheit als gechlorte m-Toluylsäuren ansehen dürfte.

Von Vollrath und von Hollemann sind durch Oxydation des aus Steinkohlentheerxylol dargestellten Mono- und Dichlorxylols zwei gechlorte Toluylsäuren erhalten worden, die wohl als gechlorte m-Toluylsäuren aufzufassen sind und zwar aus folgenden Gründen. Das Ausgangsmaterial war nicht nur kein reines p-Xylol, sondern bestand, wie spätere Untersuchungen gezeigt haben, sehr wahrscheinlich vorzugsweise aus m-Xylol. Die durch Chlorirung des Xylolgemenges gewonnenen Producte sind Flüssigkeiten, die, selbst wenn sie einen annähernd constanten Siedepunkt zeigten, Gemenge von Isomeren sein konnten. Dass durch Oxydation des Toluylchlorids aus diesem Xylol gewöhnliche Toluylsäure erhalten wurde, beweist nicht allzu viel für die Natur dieses Xylols, denn die p-Toluylsäure wird aus dem Gemenge der Isomeren am leichtesten rein erhalten, da sie als die unlöslichste in der Säureausscheidung vorherrschen kann, selbst wenn die Paraverbindungen in den zur Oxydation gelangten Xylolderivaten in den Hintergrund traten. Als weiteres Argument kommt noch hinzu, dass aus dem Monochlor-p-xylol durch die von Vollrath angewandte Oxydationsmethode nach den beim Brom-p-xylol gemachten Erfahrungen offenbar die durch Oxydation des Chlorcymols erhaltene m-Chlor-p-toluylsäure entstehen müsste, die allen Angaben nach von der Vollrath'schen Chlor-toluylsäure verschieden ist. Der positive Beweis, dass die Vollrath'sche Mono- und die Hollemann'sche Dichlortoluylsäure substituirte m-Toluylsäuren sind, die Reduction zu den entsprechenden halogenfreien Toluylsäuren, ist noch nicht erbracht, trotzdem

[1]) Berl. Ber. (1879) 12, 2300.
[2]) Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. 4, 29.

sind die beiden Chlortoluylsäuren im Anschluss an die m-Toluylsäuren abgehandelt, unter den von Vollrath und von Hollemann für dieselben gewählten Namen.

Para-chlortoluylsäure[1]) (Chlor-m-toluylsäure): $C_6H_3Cl\begin{cases}COOH\\CH_3\end{cases}$, von Vollrath durch Oxydation des bei 183—184° siedenden Monochlorxylols mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure erhalten. Die bei 203° schmelzende Säure ist in Wasser sehr schwer löslich.

Salze und Aether. Calciumsalz: $[C_8H_6ClO_2]_2Ca + 3H_2O$, feine, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Baryumsalz: $[C_8H_6ClO_2]_2Ba + 3H_2O$, kleine, glänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Aethyläther: $C_7H_6Cl.CO_2C_2H_5$, farblose, schwere, angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 260—265°.

Para-dichlortoluylsäure[2]) (Dichlor-m-toluylsäure): $C_6H_2Cl_2\begin{cases}COOH\\CH_3\end{cases}$, aus Dichlorxylol (Sdp. 222°) dargestellt. Diese so erhaltene Säure ist in Wasser schwer, aber leichter als die Para-chlortoluylsäure löslich. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich, diese Lösung bildet mit wenig Wasser eine der Kieselsäure ähnliche Gallerte. Schmp. 160—161°.

Salze. Silbersalz: $C_8H_5Cl_2O_2.Ag$, weisser, in Wasser wenig löslicher Niederschlag, der sich am Lichte violett färbt.

2208. Brom-m-toluylsäuren.

Monobromsubstituirte m-Toluylsäuren sind von den vier theoretisch möglichen zwei bekannt, die beide durch Reduction in die m-Toluylsäure übergeführt sind. Die eine ist die durch v. Richter aus p-Brom-o-nitrotoluol erhaltene, nicht genauer charakterisirte Säure, die andere die von Ahrens, durch Oxydation von Bromxylol (aus Steinkohlentheerxylol) dargestellte, bei 205° bis 206° schmelzende Verbindung, bei welcher die Stellung des Bromatoms noch nicht experimentell nachgewiesen ist.

Im Anschluss an diese beiden Säuren muss noch eine Monobromtoluylsäure abgehandelt werden, die von Ahrens neben der bei 205—206° schmelzenden Brom-m-toluylsäure beobachtet wurde und dem verwendeten Rohmateriale nach vom m-Xylol abstammen könnte, die aber nicht zu der ihr entsprechenden bromfreien Säure reducirt worden ist.

Ferner wird eine vom Dibromxylol (aus Steinkohlentheerxylol) sich ableitende Dibromtoluylsäure, am wahrscheinlichsten also eine substituirte m-Toluylsäure, gleichfalls hier zu besprechen sein.

Die drei Brom-m-toluylsäuren werden als α-, β- und γ-Bromtoluylsäure bezeichnet, die Dibromtoluylsäure unter dem von Ahrens gewählten Namen „Paradibromtoluylsäure“ aufgeführt werden.

α-Brom-m-toluylsäure. Diese Säure erhielt v. Richter[3]) durch Verseifen eines Cyanides, welches bei der Einwirkung von alkoholischem Cyankalium auf das bei 45° schmelzende p-Brom-o-nitrotoluol gewonnen wurde. Die einzige Angabe v. Richter's über diese Säure ist der Uebergang derselben bei der Einwirkung von Natriumamalgam in m-Toluylsäure. Der

[1]) Vollrath, Ann. Ch. (1867) **144**, 261.
[2]) Hollemann, Ann. Ch. (1867) **144**, 268.
[3]) Berl. Ber. (1872) **5**, 424.

ganze Cyclus von Reactionen, der vom p-Brom-o-nitrotoluol zur m-Toluylsäure führt, ist bei dieser genauer besprochen worden (§. 2206).

β-Brom-m-toluylsäure (Para-bromtoluylsäure): $C_6H_3Br\begin{cases}[1]COOH\\ [3]CH_3\end{cases}$, bildet sich nach Ahrens[1]) sowohl bei der Oxydation von reinem Monobromxylol, als auch bei der Oxydation des bei 200—208° siedenden Monobromxylols mit Chromsäure; in letzterem Falle entsteht gleichzeitig die isomere *γ*-Säure. Sie lassen sich durch die Calciumsalze trennen, indem das der *β*-Säure leicht, das der *γ*-Säure schwer löslich ist. Die *β*-Bromsäure, von Ahrens als Para-bromtoluylsäure bezeichnet, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung als krystallinisches, bei 205—206° schmelzendes Pulver ab, das in Wasser selbst in siedendem und in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Beim Behandeln mit Natriumamalgam geht die Para-bromtoluylsäure in m-Toluylsäure über, die auf diesem Wege von Ahrens entdeckt wurde. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure entsteht die Nitro-para-bromtoluylsäure.

Salze und Aether. Silbersalz: $C_8H_6BrO_2.Ag$, flockiger, in Wasser unlöslicher, am Licht sich färbender Niederschlag. Calciumsalz: $[C_8H_6BrO_2]_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in langen, baumförmig verästelten Nadeln. Baryumsalz: $[C_8H_6BrO_2]_2Ba + 4H_2O$, lange, farblose Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich. Aethyläther: $C_7H_6Br.CO_2.C_2H_5$, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 270—275° ohne Zersetzung siedet und bei — 5° krystallinisch erstarrt.

γ-Bromtoluylsäure. Die Bildung dieser bei 185—190° schmelzenden Säure wurde neben der β-Säure von Ahrens[2]) bei der Oxydation des bei 200—208° siedenden Bromxylols beobachtet, von der sie durch die grössere Löslichkeit ihres Calciumsalzes getrennt wird.

Calciumsalz der γ-Bromtoluylsäure: $[C_8H_6BrO_2]_2Ca + 8H_2O$, kleine Nadeln.

Para-dibromtoluylsäure (Dibrom-m-toluylsäure[3]): $C_6H_2Br_2\begin{cases}COOH\\ CH_3\end{cases}$, entsteht durch Oxydation des bei 69° schmelzenden, bei 255—256° siedenden Dibromxylols mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure. Die Dibromtoluylsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in mikroskopischen Nadeln, die bei 185—186° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Wasser und kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol leicht löslich.

Salze. Silbersalz: $C_8H_5Br_2O_2.Ag$, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Baryumsalz: $[C_8H_5Br_2O_2]_2Ba + 9H_2O$, lange, seideglänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Nitro-m-toluylsäuren. 2209.

α-Nitro-m-toluylsäure: $C_6H_3(NO_2)\begin{cases}[1]COOH\\ [3]CH_3\end{cases}$. Zur Darstellung

---

[1]) Ann. Ch. (1868) **147**, 32. Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 106.
[2]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 106.
[3]) Ann. Ch. (1868) **147**, 36.

dieser Säure oxydirten Beilstein und Kreusler[1]) je 20 grm Nitroxylol mit 40 grm saurem chromsaurem Kalium und 55 grm Schwefelsäure, die mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt wurde. Nach sechs bis acht Stunden filtrirt man nach dem Erkalten und extrahirt die zähe grüne Masse mit überschüssiger Sodalösung unter Erwärmung. Die mehrere Mal aus dem Kalksalz wieder gefällte Säure schmilzt bei 211°, sublimirt in irisirenden Blättchen, oder langen, glänzenden Nadeln und löst sich sowohl in kaltem als in siedendem Wasser nur sehr wenig. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht die α-Nitro-m-toluylsäure in die entsprechende, bei 167° schmelzende Amidosäure über.

Salze. Ammonsalz: $C_7H_6(NO_2)COONH_4 + 2H_2O$, bleibt beim Verdunsten seiner Lösung als strahlig krystallinische Masse zurück. Natriumsalz, sehr leicht löslich, efflorescirt stark. Magnesiumsalz: $[C_7H_6(NO_2)COO]_2Mg + 7H_2O$, sehr leicht löslich, efflorescirt stark. Baryumsalz: $[C_7H_6(NO_2)COO]_2Ba + 4H_2O$, feine, verfilzte, seideglänzende Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen. Calciumsalz: $[C_7H_6(NO_2)COO]_2Ca + 2H_2O$, wird in zu Sternen vereinigten, langen, glänzenden, gelblichen Prismen erhalten, in kaltem Wasser schwer löslich. Das Bleisalz bildet einen voluminösen, käsigen, das Silbersalz einen durchscheinend gelatinösen Niederschlag.

α-Nitro-m-toluylsäure-äthyläther: $C_6H_3(NO_2)\begin{cases}[1]COOC_2H_5\\ [3]CH_3\end{cases}$, farblose, seideglänzende, geruchlose Nadeln oder schön ausgebildete Prismen, die sich in kaltem Alkohol wenig, leicht in heissem Alkohol lösen. Schmp. 55°. Er ist unzersetzt flüchtig.

α-Nitro-m-toluylsäure-amid: $C_6H_3(NO_2)\begin{cases}[1]CO.NH_2\\ [3]CH_3\end{cases}$. Man lässt PCl_5 im Verhältniss gleicher Molecüle auf die Nitrosäure einwirken, destillirt bis 130° ab und giesst den Rückstand in gut gekühltes Ammoniak. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man das reine Amid in fast farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen oder ausgebildeten Prismen. Es schmilzt bei 151° und ist in kaltem Wasser schwer löslich, etwas leichter in heissem. Beim Kochen mit überschüssigem Schwefelammonium geht es in das Amid der α-Amido-m-toluylsäure über.

α-Nitro-m-toluonitril: $C_6H_3(NO_2)\begin{cases}[1]CN\\ [3]CH_3\end{cases}$. Aus dem vorher beschriebenen Amid gewinnt man das Nitril durch Erhitzen von 3 Theilen Amid mit 4 Theilen PCl_5. Nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids wäscht man mit Natronlauge und reinigt das Nitril durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser. Aus Wasser erhält man es als Haufwerk feiner weisser Nadeln, aus Alkohol in langen dünnen Prismen. Es schmilzt bei 80° und ist mit Wasserdampf unter Verbreitung eines aromatischen Geruches flüchtig.

Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung des Nitrils mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff resultirte statt des erwarteten Nitrils der entsprechenden Amidosäure ein in siedendem Wasser schwer löslicher Körper, der von Salzsäure aufgenommen wird. Er schmilzt bei 90°, besitzt die Formel: $C_8H_{10}N_2O$, und ist vielleicht ein Hydrat des α-Amido-m-toluonitrils.

---

[1]) Ann. Ch. (1867) **144**, 168. Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 370.

Zwei weitere Nitro-m-toluylsäuren beobachtete Ahrens[1]) bei der Oxydation von mit p-Toluylsäure etwas verunreinigter m-Toluylsäure. Die beiden Säuren entstehen neben der bei 189° schmelzenden Nitro-p-toluylsäure, von der sie durch die Leichtlöslichkeit ihrer Calciumsalze getrennt werden. Die aus Alkohol wiederholt umkrystallisirten Säuren lassen sich mechanisch trennen, da ihre Krystalle verschieden sind. Die Beschreibung lässt keinen sicheren Schluss zu, ob eine der Nitrosäuren mit der bei 211° schmelzenden α-Nitro-m-toluylsäure identisch ist, daher sollen sie als β- und γ-Nitro-m-toluylsäure aufgeführt werden.

β-Nitro-m-toluylsäure, derbe, monokline, wasserklare Prismen, die bei 220° schmelzen.

γ-Nitro-m-toluylsäure, haarfeine, farblose, lange Nadeln, die bei 217—218° schmelzen.

Nitro-β-bromtoluylsäure (Nitro-para-bromtoluylsäure): $C_7H_5Br(NO_2).CO_2H$, wurde von Ahrens[2]) aus der bei 205—206° schmelzenden, von ihm als Para-bromtoluylsäure bezeichneten Verbindung durch gelindes Erwärmen mit rauchender Salpetersäure erhalten. Die aus Alkohol umkrystallisirte Säure bildet kleine, farblose Krystalle, die bei 175—176° schmelzen und in Wasser, sowie namentlich in Alkohol leichter löslich sind als die Para-bromtoluylsäure selbst.

Salze. Calciumsalz: $[C_8H_5(NO_2).Br.O_2]_2Ca + 3H_2O$, kleine, warzenförmige Aggregate. Baryumsalz: $[C_8H_5(NO_2).Br.O_2]_2Ba + 3H_2O$, lange, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Amido-m-toluylsäuren. 2210.

Von den vier der Theorie nach möglichen Modificationen ist erst eine mit Sicherheit bekannt.

α-Monoamido-m-toluylsäure: $C_6H_3(NH_2)\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [3]CH_3\end{matrix}\right.$, wurde von Beilstein und Kreusler[3]) erhalten, als sie einen Theil der bei 211° schmelzenden Nitro-m-toluylsäure und zwei Theile Zinn mit concentrirter Salzsäure behandelten. Ohne dass sich ein Zinndoppelsalz bildet, scheidet sich die salzsaure Amido-m-toluylsäure in grossen Krystallen ab. Man löst die Krystalle in Ammoniak, versetzt mit überschüssiger Essigsäure und krystallisirt den voluminösen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag der freien Säure einmal aus Wasser um. Bei rascher Ausscheidung erhält man lange, glänzende, fast farblose Nadeln, die lebhaft irisiren, bei langsamer Ausscheidung kurze, dicke, anscheinend rhomboëdrische Krystalle. Die Säure schmilzt bei 167°; sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Beim Behandeln mit salpetriger Säure geht sie in eine Diazoverbindung über.

Salze. Baryumsalz: $[C_7H_6(NH_2)CO_2]_2Ba + 10H_2O$, grosse, vollkommen durchsichtige Tafeln, die 8 Mol. H_2O im Exsiccator und $2H_2O$ erst bei 100° verlieren.

---

[1]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 105.

[2]) Ann. Ch. (1868) **147**, 34.

[3]) Ann. Ch. (1867) **144**, 177. Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 371.

Salzsaure Amidosäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [3]CH_3\\ [?]NH_2.HCl\end{cases}$, grosse, gut ausgebildete Krystalle, die in Wasser leicht, in verdünnter Salzsäure schwer löslich sind. Diese Doppelverbindung entsteht auch, wenn man, um den Aethyläther darzustellen, Salzsäure in die alkoholische Lösung der Amidosäure leitet. Salpetersaure Amidosäure: $C_8H_6O_2.NH_2.NO_3H$, grosse, in Wasser leicht lösliche Prismen. Schwefelsaure Amidosäure: $[C_8H_6O_2.NH_2]_2.SO_4H_2 + 2H_2O$, lange, farblose, glänzende Prismen, die über Schwefelsäure kein Wasser verlieren. Die Verbindung ist in heissem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer löslich.

α-Amido-m-toluylsäure-amid: $C_6H_3\begin{cases}[1]CONH_2\\ [3]CH_3\\ [?]NH_2\end{cases}$. Aus der entsprechenden Nitroverbindung wird dieses Amid durch Kochen der concentrirten wässrigen Lösung mit überschüssigem Schwefelammonium erhalten. Das Amid ist nur in kaltem Wasser wenig löslich, schon in lauwarmem löst es sich reichlich. Aus der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich stets flüssig ab und erstarrt erst nach einiger Zeit. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 115°. Durch Kochen mit Kali zerfällt das Amid in Ammoniak und amido-m-toluylsaures Kalium.

α-Diazo-m-toluylsäure ist wohl der nicht genauer untersuchte orangegelbe Niederschlag, der sich auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von salpetriger Säure zu einer alkoholischen Lösung der α-Amido-m-toluylsäure abscheidet. In diesem Niederschlag befindet sich noch ein Körper, wahrscheinlich eine Nitro-oxy-m-toluylsäure. Beim Kochen der Diazoverbindung mit concentrirter Salzsäure entsteht eine bei 203° schmelzende Chlor-m-toluylsäure, beim Kochen mit Wasser eine entsprechende Oxy-m-toluylsäure.

2211. Sulfo-m-toluylsäuren.

Von der m-Toluylsäure sich ableitende Sulfosäuren sind in freiem Zustand nicht bekannt. Die Versuche von Remsen, von Iles und Remsen und von Jacobsen haben dagegen zwei Amide solcher Sulfosäuren kennen gelehrt, bei denen der Hydroxylrest der Sulfo-Gruppe durch den Ammoniakrest ersetzt ist. Diese beiden Sulfamin-m-toluylsäuren entstehen durch Oxydation der entsprechenden m-Xylolsulfamide, die sich in Xylylsäure und die Isoxylylsäure überführen lassen. Den Zusammenhang der genannten Körper versinnlicht folgendes Formelschema:

CH_3, CH_3 (m-Xylol) → CH_3, CH_3, $SO_2.NH_2$ (m-Xylol-p-sulfamid (Schmp. 137—138°)) → $COOH$, CH_3, $SO_2.NH_2$ (p-Sulfamin-m-toluylsäure) und → CH_3, CH_3, $COOH$ (Xylylsäure (§. 2248))

m-Xylol

m-Xylol-p-sulfamid
(Schmp. 137—138°)

p-Sulfamin-m-toluylsäure

Xylylsäure (§. 2248)

COOH

$SO_2.NH_2$

CH_3

o-Sulfamin-m-toluylsäure

CH_3 — CH_3 $SO_2.NH_2$ — CH_3 COOH

CH_3 — CH_3 — CH_3

m-Xylol — m-Xylolsulfamid (Schmp. 95—96°)

Isoxylylsäure (§. 2249).

p-Sulfamin-m-toluylsäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [3]CH_3\\ [4]SO_2.NH_2\end{cases}$. Diese Verbindung entsteht durch Oxydation des bei 137—138° schmelzenden m-Xylolsulfamids mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure (Iles und Remsen [1]), Jacobsen [2]). Sie krystallisirt aus Wasser in langen, spröden, bei 254° schmelzenden Nadeln ohne Krystallwasser. In 100 Theilen Wasser von 15° lösen sich nicht ganz 2 Theile der Säure, in heissem Wasser ist sie reichlich, dagegen ziemlich schwer in Alkohol und Aether löslich.

m-Toluylsäure durch Erhitzen mit Salzsäure aus der Sulfamin-m-toluylsäure zu erhalten misslang. Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht sie in die bei 174—175° schmelzende p-Oxy-m-toluylsäure, durch weitere Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in das Kaliumsalz der Sulfaminisophtalsäure über. Die Behauptung Remsens, dass sich bei Abwesenheit von überschüssigem Kalihydrat bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Sulfo-iso-phtalsäure bilde, wird von Jacobsen bestritten.

Die Bildung von p-Oxy-m-toluylsäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [3]CH_3\\ [4]OH\end{cases}$, aus der p-Sulfamin-m-toluylsäure ist für die Constitution der letzteren beweisend und zeigt, dass bei der Einwirkung der Chromsäure auf m-Xylol-p-sulfamid diejenige Methyl-Gruppe, neben der die Sulfamin-Gruppe sich befindet, durch die erstere vor der Oxydation geschützt war.

Salze. Natriumsalz, leicht löslich in Wasser, krystallisirt in zarten Nadeln. Calciumsalz: $[C_8H_6O_2.SO_2NH_2]_2Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$, kleine, concentrisch gruppirte, leicht lösliche Nadeln. Baryumsalz: $[C_8H_6O_2.SO_2NH_2]_2Ba + 5H_2O$ (Iles und Remsen [3]), $+ 4H_2O$ (Jacobsen [4]), leicht löslich in Wasser, scheidet sich

---

1) Berl. Ber. (1877) **10**, 1042; (1878) **11**, 229, 462, 579, 889, 1326; vergl. Remsen, Berl. Ber. (1877) **10**, 1199; (1878) **11**, 465, 2087; (1880) **13**, 347. Remsen und Coale, Berl. Ber. (1879) **12**, 1436.

2) Berl. Ber. (1878) **11**, 17, 895, 1529; (1879) **12**, 2318; (1880) **13**, 1554.

3) Ibid. (1878) **11**, 231.

4) Ibid. (1878) **11**, 896.

sich aus concentrirter warmer Lösung beim Erkalten als compacte, aus feinen Nadeln bestehende Masse ab, aus verdünnter Lösung in warzenförmigen Gruppen solcher Nadeln. Silbersalz: $C_7H_6.SO_2.NH_2.CO_2Ag$, bildet, aus Wasser krystallisirt, Nadeln. Kupfersalz, feine Nadeln, beim Eindampfen seiner Lösung findet theilweise Zersetzung statt unter Abscheidung eines hellblauen, schwer löslichen Pulvers. Kobaltsalz, kleine compacte Nadeln (Iles und Remsen). Das Kaliumsalz giebt mit löslichen Salzen von Calcium, Magnesium, Zink, Mangan, Kobalt, Nickel und mit Quecksilberchlorid keine Fällung, wohl aber mit Mercurinitrat, Silbernitrat, Eisenchlorid, Kupfersulfat (Jacobsen).

o-Sulfamin-m-toluylsäure. Ueber die Entstehung einer bei 202—205° schmelzenden Säure, die sich durch Oxydation mittelst Chromsäure aus dem bei 95—96° schmelzenden m-Xylolsulfamid bildet und die er für die entsprechende Sulfamin-m-toluylsäure hält, machte Jacobsen [1]) einige flüchtige Mittheilungen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefere sie eine bei 150—160° schmelzende Oxysäure (1, 2, 3 Oxy-m-toluylsäure), durch Behandlung mit Kaliumpermanganat eine Sulfamin-isophtalsäure vom Schmp. 240—243°.

2212. Para-toluylsäure.

p-Toluylsäure, p-Methylphenyl-ameisensäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [4]CH_3\end{cases}$.
Die p-Toluylsäure ist eine der am längsten bekannten aromatischen Säuren, sie wurde bereits im Jahre 1847 von Noad [2]) bei der Oxydation des Cymols mit Salpetersäure beobachtet. Neben der Toluylsäure tritt als Oxydationsproduct des Cymols Essigsäure auf, wovon sich Kekulé und Dittmar [3]) überzeugten. Im allgemeinen entsteht sie bei der Oxydation aller derjenigen Benzolkohlenwasserstoffe, die als eine Seitenkette eine Methylgruppe, als andere einen in p-Stellung befindlichen Kohlenwasserstoffrest aufweisen, einerlei wie viel Kohlenstoffatome der letztere enthält. Cymol (p-Methyl-propylbenzol), p-Aethyl-methylbenzol [4]), p-Xylol [5]) gehen durch andauernde Einwirkung von verdünnter Salpetersäure, letzteres auch durch Kaliumpermanganat [6]) oder Chromsäurechlorid [7]) in p-Toluylsäure über.

Auch aus einer Anzahl von Substanzen, die als Hydroderivate des Cymols, z. B. Terpentinöl [8]), oder als Abkömmlinge solcher, z. B. Terpin [9]), Anthemol [10]) aufzufassen sind, wurde durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure neben anderen Oxydationsproducten p-Toluylsäure gebildet.

---

[1]) Berl. Ber. (1878) **11**, 902.
[2]) Ann. Ch. (1847) **68**, 289.
[3]) Ibid. (1872) **162**, 341.
[4]) Jannasch und Dieckmann, Berl. Ber. (1874) **7**, 1514.
[5]) Yssel de Schepper und Beilstein, Ann. Ch. (1866) **137**, 306. Zeitschr. f. Ch. (1865) N. F. **1**, 212.
[6]) Berthelot, Bull. soc. chim. (1867) **7**, 134.
[7]) Carstanjen, Berl. Ber. (1869) **2**, 635.
[8]) Mielck, Ann. Ch. (1876) **180**, 49.
[9]) C. Hempel, Ibid. (1876) **180**, 74.
[10]) Köbig, Ibid. (1879) **195**, 106.

Zur Gewinnung keiner anderen aromatischen, einbasischen Säure der Formel: $C_nH_{2n-8}O_2$, sind die bei der Benzoësäure beschriebenen Bildungsweisen in gleichem Umfang zur Anwendung gekommen wie bei der p-Toluylsäure, besonders desshalb, weil die Toluol-p-derivate von den möglichen drei isomeren monosubstituirten Toluolen am leichtesten zugänglich sind. Bei der nun folgenden Zusammenstellung der hierher gehörigen Reactionen muss in Betreff der detaillirten Erörterung auf das bei der Benzoësäure (§. 2020) Mitgetheilte verwiesen werden.

Die p-Toluylsäure entsteht aus dem p-Tolylaldehyd (§. 2013) durch Kalihydrat neben p-Tolylalkohol (§. 1990), durch Erhitzen der p-Tolursäure (vergl. d.) mit Salzsäure, aus der m-Brom-p-toluylsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam (Landolf [1]), aus der m-Sulfo-p-toluylsäure, resp. der m-Sulfamin-p-toluylsäure, durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° (Remsen und Iles [2]).

Synthetisch ist die p-Toluylsäure aus p-Bromtoluol, Natrium und Kohlensäure (Kekulé [3]), der p-Toluylsäure-äthyläther aus p-Bromtoluol, Natrium und Chlorkohlensäureäther (Wurtz [4]) erhalten worden. p-Toluolsulfosaures Kalium liefert mit ameisensaurem Natrium verschmolzen p-Toluylsäure, wenn auch in geringer Menge (Remsen [5])

Andere Synthesen der p-Toluylsäure beruhen auf der vorhergehenden Bildung von p-Toluylchlorid, p-Toluonitril etc., Derivaten der p-Tolulysäure, die sich nach bekannten Methoden in die Säure selbst überführen lassen. Durch allmähliches Vermischen von Chloraluminium mit einer Lösung von Chlorkohlenoxyd in Toluol können bei rechtzeitiger Unterbrechung der Reaction, die schliesslich zum p-Ditolylketon führt, durch Behandlung mit Wasser kleine Mengen p-Toluylsäure gewonnen werden. Die mit Hülfe des Aluminiumchlorids in das Toluol eingeführte COCl-Gruppe ersetzt folglich ein in Para-stellung zur Methylgruppe befindliches Wasserstoffatom (Ador und Crafts [6]). p-Toluolsulfosaures Kalium mit Cyankalium verschmolzen führt zum p-Toluonitril, das durch Verseifen mit Alkalien oder Säuren in p-Toluylsäure verwandelt wird (Merz [7]). Die Amido-gruppe im p-Toluidin kann durch die Carboxyl-gruppe ersetzt werden, wenn die Base durch Destillation mit Oxalsäure unter Bildung des Form-p-toluidids (A. W. Hofmann [8]), oder durch Darstellung von p-Tolylsenföl und Entschwefeln des letzteren mit Kupferpulver (Weith [9]) zunächst in p-Isocyantolyl verwandelt wird, aus welchem sich durch Erhitzen das isomere p-Toluonitril bildet.

---

[1]) Berl. Ber. (1872) **5**, 268.
[2]) Ibid. (1878) **11**, 230.
[3]) Ann. Ch. (1866) **137**, 184.
[4]) Ibid. (1870) Suppl. **7**, 127; vergl. o-Toluylsäure.
[5]) Berl. Ber. (1875) **8**, 1413.
[6]) Ibid. (1877) **10**, 2176.
[7]) Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. **4**, 33.
[8]) Ann. Ch. (1867) **142**, 126.
[9]) Berl. Ber. (1873) **6**, 421.

Ferner ist die p-Toluylsäure als Spaltungsproduct aromatischer Ketone beobachtet worden. Sie tritt auf beim Erhitzen von p-Tolyl-phenylketon mit Natronkalk auf 250—270° (Kollarits und Merz[1]), sowie bei mehrstündigem Sieden von p-Ditolylketon über geschmolzenem Aetzkali (Ador und Crafts[2]).

D a r s t e l l u n g. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der p-Toluylsäure dient das Cymol. Kekulé und Dittmar[3]) schlagen vor, Cymol in Quantitäten von 60 grm mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,38 auf 4 Vol. Wasser) einen oder mehrere Tage am Rückflusskühler zu erhitzen. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Säure wird zur Entfernung nicht oxydirten Kohlenwasserstoffs in Natronlauge gelöst und durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure von einer geringen Menge Nitrosäure befreit. Zur Trennung von beträchtlichen Mengen gleichzeitig gebildeter Terephtalsäure behandelt man das Säuregemisch mit Aether, wodurch fast nur p-Toluylsäure in Lösung geht, während Terephtalsäure zurückbleibt. Schliesslich destillirt man die Toluylsäure mit Wasserdampf. Brückner[4]) empfiehlt 1 Vol. Cymol mit 27 Vol. einer im Verhältniss von 2 : 7 verdünnten Salpetersäure einige Tage nahe bis zum Sieden zu erhitzen, mit Natriumcarbonat zu neutralisiren, unangegriffenes Cymol und etwa gebildete Nitrokohlenwasserstoffe durch Kochen zu verjagen und dann mit Salzsäure auszufällen. Die Toluylsäure wird, wie oben bereits auseinandergesetzt wurde, von den anderen Verunreinigungen getrennt.

E i g e n s c h a f t e n. Die p-Toluylsäure ist in kaltem und in siedendem Wasser weniger löslich als die Benzoësäure. Sie krystallisirt beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung in kleinen weissen Nadeln, die sich leicht in Methylalkohol, Aethylalkohol und Aether lösen, durch Verdunsten dieser Lösungen erhält man grössere Krystalle. Sie sublimirt leicht, und zwar bei rascher Sublimation in feinen Nadeln, bei langsamer Sublimation in glänzenden Prismen. Den Schmelzpunkt der sublimirten sowohl, wie der aus Wasser krystallisirten Säure wurde bei 175—175°,5 gefunden (Kekulé[4]). Der Siedepunkt liegt nach Cannizzaro[5]) bei 264°, nach Fischli[6]) bei 274—275° (corr.). Mit Wasserdämpfen ist die p-Toluylsäure flüchtig.

Z e r s e t z u n g e n und U m w a n d l u n g e n. Destillirt man die p-Toluylsäure mit kaustischem Kalk oder Baryt, so zerlegt sie sich in Kohlensäure und Toluol (Noad[7]). Durch weitere Oxydation mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure geht die p-Toluylsäure in Terephtalsäure über (Yssel de Schepper und Beilstein[8]); verdünnte Salpetersäure, sowie Kalium-

---

[1]) Berl. Ber. (1873) **6**, 540; vergl. Ador und Rilliet, Berl. Ber. (1879) **12**, 2299.

[2]) Ibid. (1877) **10**, 2176.

[3]) Ann. Ch. (1872) **162**, 339. Berl. Ber. (1870) **3**, 894.

[4]) Ann. Ch. (1866) **137**, 184. Bei Cannizzaro, Ann. Ch. (1862) **124**, 253, findet sich wohl offenbar in Folge eines Druckfehlers der Schmelzpunkt der p-Toluylsäure zu 77—79° statt 177—179° angegeben.

[5]) Ann. Ch. (1862) **124**, 254.

[6]) Berl. Ber. (1879) **12**, 615.

[7]) Ann. Ch. (1847) **63**, 292.

[8]) Ibid. (1866) **137**, 308.

permanganat wirken offenbar in ähnlicher Art, da bei der Bereitung der p-Toluylsäure aus Cymol oder Xylol als Nebenproduct immer Terephtalsäure entsteht, oft in beträchtlicher Menge (Kekulé und Dittmar, Berthelot). Die p-Toluylsäure wirkt auf den thierischen Organismus nicht schädlich. A. W. Hofmann fand nach dem Genuss von p-Toluylsäure im ätherischen Extracte des Harns eine kleine Menge eines indifferenten, in kleinen, demantglänzenden Krystallen anschiessenden Körpers, von bis jetzt unaufgeklärter Natur; Kraut zeigte, dass die p-Toluylsäure im Harn in Form ihrer Glycocollverbindung der p-Tolursäure (vergl. d.) auftritt.

Lässt man bei 160—170° Bromdämpfe auf p-Toluylsäure einwirken, so wird dieselbe in der Methylgruppe substituirt. Die auf diese Weise entstehende p-Brommethyl-phenyl-ameisensäure wird erst später besprochen.

Bei der Einwirkung von Brom (Brückner), von concentrirter Salpetersäure (Fittig und Ramsay), von Schwefelsäure-anhydrid-dämpfen (Fischli) auf p-Toluylsäure entstehen immer m-substituirte p-Toluylsäuren, indem das eintretende einwerthige Atom oder die einwerthige Atomgruppe eine möglichst von der Carboxylgruppe entfernte Stelle aufsucht.

Salze[1]). Ammoniaksalz krystallisirt in kleinen Prismen. Natronsalz, sehr leicht löslich, konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Kaliumsalz: $C_8H_7O_2K$, scheidet sich beim Versetzen seiner concentrirten, wässrigen Lösung mit Alkohol in feinen Nadeln ab. Silbersalz: $C_8H_7O_2Ag$, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Nadeln. Calciumsalz: $[C_8H_7O_2]_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in glänzenden, blendendweissen Krystallnadeln, die dem benzoësauren Calcium sehr ähnlich sehen. Baryumsalz konnte nicht in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Magnesiumsalz: $[C_8H_7O_2]._2Mg$, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Bleisalz und Zinksalz, weisse Niederschläge, die sich beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu zersetzen scheinen. Kupfersalz: $[C_8H_7O_2]_2Cu$, wenig löslich in Wasser, gleicht sehr dem benzoësauren Kupfer.

Zersetzungen der Salze.

Destillirt man p-toluylsaures Calcium für sich, so entsteht p-Ditolylketon (Fuchs); mit benzoësaurem Calcium gemischt: p-Tolylphenylketon (Radziszewski); zwei Substanzen, die im Anschluss an das p-Ditolylmethan resp. das p-Tolylphenylmethan abgehandelt werden sollen. Unterwirft man ein Gemisch von p-toluylsaurem Calcium und ameisensaurem Calcium der Destillation, so wird der §. 2013 beschriebene p-Tolylaldehyd erhalten.

Aether.

p-Toluylsäure-methyläther: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2CH_3\\ [4]CH_3\end{cases}$, wurde von Fischli[2]) durch Einwirkung von p-Toluylchlorid auf Methylalkohol erhalten. Er besitzt einen ausserordentlich angenehmen, intensiven Geruch, schmilzt bei 32° und siedet bei 217°.

---

[1]) Noad, Ann. Ch. (1847) 63, 293. Yssel de Schepper und Beilstein, Ann. Ch. (1866) 137, 304.

[2]) Berl. Ber. (1879) 12, 616.

p-Toluylsäure-äthyläther: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO_2C_2H_5\\ [4]CH_3\end{matrix}\right.$. Dieser Aether wurde bereits von Noad [1]) beschrieben als Flüssigkeit von dem Zimmtsäure- oder Benzoësäureäther ähnlichem Geruch und etwas bitterem Geschmack. Sein Sdp. liegt bei 228°.

p-Toluylsäure-phenyläther, p-Toluyl-phenol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO_2.C_6H_5\\ [4]CH_3\end{matrix}\right.$. Dieser Aether ist von Kraut [2]) durch Destillation der p-Toluylsalicylsäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.O[2]\\ [4]CH_3\end{matrix}\right.\left.\begin{matrix}COOH[1]\\ \end{matrix}\right\}C_6H_4$, erhalten worden. Er bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 71—72° schmelzen und einen geranienartigen Geruch besitzen.

2213. p-Toluylverbindungen (vergl. §. 2035).

p-Toluylchlorid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COCl\\ [4]CH_3\end{matrix}\right.$. Das der p-Toluylsäure entsprechende Chlorid wurde bereits 1858 von Cahours [3]) dargestellt. Es entsteht quantitativ beim Behandeln der Säure mit Phosphorpentachlorid in der Kälte und wird durch Rectification gereinigt. Offenbar bildet es sich auch im ersten Stadium der Reaction bei der Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Ador und Crafts; vgl. p-Toluylsäure). Die so erhaltene farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit ist schwerer als Wasser, sie besitzt das spec. Gew. 1,75 und raucht an der Luft. Der Siedepunkt liegt nach Cahours bei 214—216°, nach Ador und Rilliet bei 224° bis 226° (720 mm Bar.), nach Brückner [4]) bei 218°.

Durch Wasser geht das Chlorid in die Säure, durch Methyl- oder Aethylalkohol in den Methyl- resp. Aethyl-p-toluylsäureäther, durch Zusammenreiben mit trocknem kohlensaurem Ammoniak in das Amid (Cahours); mit Anilin in das p-Toluyl-anilid über (Fischli [5]). Behandelt man das Chlorid in Benzollösung mit Aluminiumchlorid, so entsteht das später im Anschluss an p-Tolyl-phenyl-methan abzuhandelnde p-Tolyl-phenylketon vom Schmp. 50° (Ador und Rilliet [6]).

p-Toluylamid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.NH_2\\ [4]CH_3\end{matrix}\right.$. Die Bildung des p-Toluylamid beobachtete zuerst Cahours [7]) beim Zusammenreiben von p-Toluylchlorid mit trocknem kohlensaurem Ammon, ohne indess etwas über die Eigenschaften des Amids anzugeben. Durch Einwirkung von Ammoniak auf p-Toluylsäure erhielt Vollrath [8]) das Amid rein. Unreines p-Toluylamid fand Spica [9]) in den Rückständen, die bei der Bereitung von p-Toluonitril mittelst Destillation von

---

[1]) Ann. Ch. (1847) **63**, 295.
[2]) Ch. C. 1859. 84.
[3]) Ann. Ch. (1858) **108**, 316.
[4]) Ibid. (1880) **205**, 114.
[5]) Berl. Ber. (1879) **12**, 616.
[6]) Ibid. (1879) **12**, 2299.
[7]) Ann. Ch. (1858) **108**, 317.
[8]) Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 489.
[9]) Berl. Ber. (1876) **9**, 82 Corr. Gazz. chim. ital. (1875) **5**, 392.

p-Toluylsäure mit Kaliumsulfocyanat bleiben. Die genauen Angaben über das p-Toluylamid rühren von Fischli[1]) her, der dasselbe nach Cahours' Vorschrift gewann.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bildet das p-Toluylamid farblose, bei 151° (Vollrath giebt 155° an) schmelzende Nadeln oder Blättchen, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht, in kaltem Wasser schwieriger löslich sind. Es bildet eine Silberverbindung, welche sich jedoch beim Umkrystallisiren zum Theil zersetzt.

p-Toluyl-anilid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.NH.C_6H_5\\ [4]CH_3\end{matrix}\right.$, entsteht durch Einwirkung von p-Toluylchlorid auf mit viel Aether verdünntes Anilin. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es weisse, bei 139° schmelzende Blättchen (Fischli[2]).

p-Tolursäure, p-Toluylglycocoll: $C_{10}H_{11}NO_3 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.NH.CH_2.COOH\\ [4]CH_3\end{matrix}\right.$. Die p-Tolursäure wurde von Kraut[3]) nach dem Genuss von p-Toluylsäure im Harn entdeckt. Sie ist die der Hippursäure (§. 2060) entsprechende p-Toluylsäure-Verbindung des Glycocolls. Zur Darstellung der p-Tolursäure verdunstet Kraut den Harn zum Syrup, zieht mit Alkohol aus, verdunstet abermals unter Zusatz von Oxalsäure und behandelt den Rückstand mit alkoholhaltigem Aether. Zur Trennung von Oxalsäure wurde die unreine Tolursäure mit kohlensaurem Kalk ausgekocht, das aus dem Filtrat ausgeschiedene Kalksalz mehrere Male umkrystallisirt und durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zersetzt.

Eigenschaften. Die p-Tolursäure krystallisirt in rhombischen, glas- oder perlmutterglänzenden Tafeln. Sie ist in kaltem und siedendem Alkohol leicht löslich, ebenso in siedendem Wasser, dagegen schwer löslich in alkoholfreiem Aether und kaltem Wasser. Ihr Schmp. liegt bei 160° bis 165°, bei stärkerem Erhitzen erleidet sie Zersetzung. Durch mehrstündiges Kochen mit Salzsäure wird sie in p-Toluylsäure und Glycocoll gespalten.

Salze. Natriumsalz krystallisirt aus Wasser in federartigen Krystallnadeln, seine Lösung wird durch Bleizucker weiss, durch Eisenchlorid braungelb gefällt. Silbersalz: $C_{10}H_{10}NO_3.Ag$, reichlich in kochendem Wasser löslich, aus dem es sich beim Erkalten in gut ausgebildeten Krystallen abscheidet. Calciumsalz: $[C_{10}H_{10}NO_3]_2Ca + 3H_2O$, schmale, der Länge nach stark gestreifte, plattenförmige Krystalle, die weich und seideglänzend sind, wahrscheinlich dem rhombischen System angehören und sich in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer lösen. Baryumsalz: $[C_{10}H_{10}NO_3]_2Ba + 5H_2O$, mikroskopische, wahrscheinlich rhombische Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind.

p-Toluenylverbindungen (vergl. §. 2070). 2214.

Thio-p-toluylamid (p-Toluothiamid): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CSNH_2\\ [4]CH_3\end{matrix}\right.$. Analog

[1]) Berl. Ber. (1879) **12**, 615.

[2]) Ibid. (1879) **12**, 616.

[3]) Ann. Ch. (1856) **98**, 360.

dem Thiobenzamid (§. 2074) entsteht das Thio-p-toluylamid nach Paternò und Spica [1]) durch Addition von Schwefelwasserstoff an in Alkohol gelöstes p-Toluonitril. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet das p-Toluothiamid bei 168° schmelzende Krystalle. Behandelt man das Thiamid mit nascentem Wasserstoff aus Salzsäure und Zink, so erhält man das p-Tolylamin (§. 1990).

p-Toluenyl-phenylenamimid (Anhydro-toluyl-diamidobenzol [2])

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C\overset{N}{\underset{NH}{\lessgtr}}C_6H_4\\ [4]CH_3\end{matrix}\right.$, lässt sich darstellen, indem man p-Toluyl-o-nitranilid durch einen mit Zinn und Salzsäure hervorgebrachten Wasserstoffstrom reducirt. Es schmilzt bei 268°. Durch Oxydation der Methylgruppe zur Carboxylgruppe mittelst saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure entsteht ein Terephtalsäureabkömmling, der im Anschluss an diese Säure abgehandelt wird.

p-Toluonitril: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CN\\ [4]CH_3\end{matrix}\right.$. Die Methoden, nach denen die Nitrile, also auch das Nitril der p-Toluylsäure, das Cyanid des p-Tolylalkohols (§. 1990) erhalten werden kann, sind bereits beim Benzonitril (§. 2083) genauer besprochen. Vollrath [3]) zeigte, dass sich p-Toluonitril bildet bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf p-Toluylamid. A. W. Hofmann [4]) beobachtete die Entstehung des p-Toluonitrils bei der Destillation von p-Toluidin mit Oxalsäure. Merz [5]) gewann eine kleine Menge (1 grm) p-Toluonitril bei der trocknen Destillation von toluol-p-sulfosaurem Kalium (30 grm) mit Cyankalium. Durch Erhitzen des p-Tolylsenföls mit Kupferpulver bereitete Weith [6]) das p-Toluonitril, aber mit geringerer Ausbeute als bei der Meta-Verbindung. Nach der von Letts empfohlenen Methode zur Darstellung der Nitrile gelang es Paternò und Spica [7]) zur Untersuchung ausreichende Mengen von p-Toluonitril durch Destillation von p-Toluylsäure mit Kaliumsulfocyanat darzustellen.

Eigenschaften und Umsetzungen. Das p-Toluonitril siedet bei 217°,8 (Paternò und Spica); 215° (Vollrath). Es erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt alsdann erst bei 28°,5 zu einer stark lichtbrechenden, farblosen Flüssigkeit, die einen prononcirten Bittermandelölgeruch besitzt (Paternò und Spica).

Behandelt man das p-Toluonitril mit Salzsäure oder Kalilauge, so wird

---

[1]) Berl. Ber. (1875) 8, 441 Corr. Gazz. chim. ital. (1875) 5, 26.

[2]) Hanemann, Berl. Ber. (1877) 10, 1712. Stoddard, Berl. Ber. (1878) 11, 293. Brückner, Ann. Ch. (1880) 205, 114.

[3]) Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. 2, 489.

[4]) Ann. Ch. (1867) 142, 126. Compt. rend. (1867) 64, 390.

[5]) Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. 4, 33; vergl. Engelhardt und Latschinoff, Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. 5, 623.

[6]) Berl. Ber. (1873) 6, 421.

[7]) Ibid. (1875) 8, 441 Corr. Gazz. chim. ital. (1875) 5, 25; vergl. Letts, Berl. Ber. (1872) 5, 673.

es in die Säure übergeführt. Mit Schwefelwasserstoff vereinigt es sich in alkoholischer Lösung zu dem früher bereits abgehandelten Thio-p-toluylamid (Paternò und Spica).

Substitutionsproducte der p-Toluylsäure. 2215.

Bis jetzt sind genauer nur monosubstituirte p-Toluylsäuren studirt worden, während über die disubstituirten p-Toluylsäuren, die man erhalten hat, wenige Angaben vorliegen. Im allgemeinen lassen sich die substituirten p-Toluylsäuren nach denselben Methoden wie die substituirten m-Toluylsäuren gewinnen. Erstens kann man die substituirenden Gruppen durch directe Einwirkung geeigneter Reagentien auf die p-Toluylsäure in diese Säure an Stelle am Kerne stehender Wasserstoffatome einführen und zweitens können durch Oxydation derjenigen substituirten homologen Benzolkohlenwasserstoffe, die nur zwei und zwar zu einander in Parastellung befindliche kohlenstoffhaltige Seitenketten besitzen, gleichfalls substituirte p-Toluylsäuren gewonnen werden.

Bei der Untersuchung der monosubstituirten p-Toluylsäuren hat es sich gezeigt, dass bei der Bildung dieser Säuren durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die betreffenden monosubstituirten Kohlenwasserstoffe diejenige Seitenkette, neben der das in den Kohlenwasserstoff eingetretene negative Atom oder die negative Atomgruppe steht, vor der Oxydation bis zu einem gewissen Grade geschützt ist (Remsen, v. Gerichten). Andrerseits ergiebt eine Betrachtung der bekannt gewordenen Bildungsweisen von monosubstituirten p-Toluylsäuren von der Toluylsäure aus, dass bei der Einwirkung von Reagentien auf die p-Toluylsäure vorzugsweise leicht das möglichst fern von der Carboxylgruppe stehende Wasserstoffatom substituirt wird. Die nach beiden Methoden entstehenden meta-substituirten p-Toluylsäuren von der allgemeinen Formel: $C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [4]CH_3\\ [3]X\end{cases}$, in der X ein einwerthiges negatives Atom oder eine einwerthige Atomgruppe bedeutet, sind folglich am genausten bekannt geworden. Nicht nur durch ihre Bildungsweisen und ihre Umsetzungsproducte sind diese Säuren nahe mit einander verwandt, sondern auch in ihren Eigenschaften, so machten v. Gerichten und Rössler darauf aufmerksam, dass alle Baryumsalze der m-Chlor-, m-Brom-, m-Nitro-p-toluylsäure mit gleichviel, nämlich $4H_2O$, und die Calciumsalze mit $3H_2O$ krystallisiren.

Halogensubstituirte p-Toluylsäuren. 2216.

m-Chlor-p-toluylsäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [4]CH_3\\ [3]Cl\end{cases}$. Diese Säure wurde durch Oxydation des bei 214° siedenden Chlorcymols erhalten und zwar von Kekulé und Fleischer[1]) aus dem durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Carvacrol entstehenden Monochlorcymol; später stellte sie v. Gerichten[2]) aus dem durch directes Chloriren von Cymol gebildeten Chlorcymol dar. Eine Chlortoluylsäure, die der Entstehung durch Einwirkung von Chlorwasser-

[1]) Berl. Ber. (1873) 6, 1090.
[2]) Ibid. (1877) 10, 1250; (1878) 11, 368.

stoffsäure auf Diazotoluyl-amidotoluylsäure nach (vgl. diese im Anschluss an die m-Amido-p-toluylsäure besprochene Substanz) wohl mit m-Chlor-p-toluylsäure identisch ist, wurde von Griess[1]) flüchtig erwähnt. Durch Schmelzen mit Aetzkali geht die m-Chlor-p-toluylsäure nach v. Gerichten in die bei 202—204° schmelzende m-Oxy-p-toluylsäure über.

Da die Constitution des Carvacrols als m-Oxy-p-methyl-propylbenzol bekannt ist durch den Uebergang dieses Körpers beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in o-Kresol[2]), so folgt daraus die Constitution der ganzen Reihe von Substanzen, die aus dem Carvacrol mittelst glatter Reactionen erhalten werden, also auch der m-Oxy-p-toluylsäure, vorausgesetzt, dass beim Schmelzen der gechlorten Säure mit Aetzkali keine intramoleculare Atomwanderung eintritt. Diese Uebergänge sind daher für die ganze Reihe von meta-monosubstituirten p-Toluylsäuren, die alle dieselbe m-Oxy-p-toluylsäure liefern, von so grosser Bedeutung, dass sie in folgendem Formelschema nochmals versinnlicht sind:

OH
CH_3
o-Kresol

C_3H_7
OH
CH_3
Carvacrol

C_3H_7
Cl
CH_3
Chlorcymol

COOH
Cl
CH_3
m-Chlor-p-toluylsäure

COOH
OH
CH_3
m-Oxy-p-toluylsäure.

Eigenschaften. Die m-Chlor-p-toluylsäure krystallisirt in grossen Blättern; sie ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 194—196°.

Salze. Calciumsalz: $[C_6H_3Cl.CH_3.CO_2]_2Ca + 3H_2O$, warzenförmige Krystalldrusen. Barymsalz: $[C_8H_6ClO_2]_2Ba + 4H_2O$, Nadeln (v. Gerichten).

m-Brom-p-toluylsäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [4]CH_3\\ [3]Br\end{cases}$. Aus einer ganzen Reihe homologer Benzolkohlenwasserstoffe mit zwei in Para-stellung befindlichen Seitenketten sind beim Bromiren Monobromsubstitutionsproducte erhalten worden, die bei der Oxydation dieselbe m-Brom-p-toluylsäure ergeben. Lan-

[1]) Ann. Ch. (1861) 117, 61.

[2]) Kekulé, Berl. Ber. (1874) 7, 1006.

dolf[1]) erhielt diese Säure aus Bromcymol (Sdp. 228—229°), aus Camphercymol mit Salpetersäure, Fittica[2]) aus Bromcymol, aus Ptychotiscymol und aus Thymocymol, gleichfalls mit verdünnter Salpetersäure, Morse und Remsen[3]) durch Oxydation von Monobrom-p-äthylmethylbenzol mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, Jannasch und Dieckmann[4]) durch Oxydation von Monobrom-p-xylol (Schmp. 10°) mit Chromsäure in Eisessig. Brückner[5]) zeigte, dass sich bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf p-Toluylsäure gleichfalls m-Brom-p-toluylsäure bildet. Uebrigens hat Griess[6]) schon 1861 bei der Zersetzung der Diazotoluyl-amido-toluylsäure mit Bromwasserstoffsäure eine Bromtoluylsäure erwähnt, die der Entstehungsweise nach (vgl. die im Anschluss an die m-Amido-p-toluylsäure besprochene Diazotoluyl-amido-toluylsäure) vermuthlich m-Brom-p-toluylsäure war.

Eigenschaften und Umsetzungen. Die m-Brom-p-toluylsäure ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser, aus dem sie in kleinen Nadeln krystallisirt. Aus Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, krystallisirt sie ebenfalls in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln. Sie schmilzt bei 204° und sublimirt in feinen Blättern.

Durch Behandlung mit Natriumamalgam geht die m-Brom-p-toluylsäure in p-Toluylsäure über (Landolf). Die m-Brom-p-toluylsäure mit Chromsäure zu oxydiren gelang Landolf nicht, wohl aber erhielt Fischli[7]) durch Anwendung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung die Monobromterephtalsäure. Verschmilzt man die m-Brom-p-toluylsäure, so liefert sie die bei 202—204° schmelzende m-Oxy-p-toluylsäure (v. Gerichten[8]). Ganz concentrirte Salpetersäure führt die m-Brom-p-toluylsäure in eine Mononitro-m-brom-p-toluylsäure über (Landolf).

Die Betrachtung, nach der aus dem Uebergang in m-Oxy-p-toluylsäure die Constitution der m-Brom-p-toluylsäure folgt, ist bei der entsprechenden gechlorten Säure bereits entwickelt. Die Bildung der m-Brom-p-toluylsäure aus Monobrom-p-xylol machte es sehr wahrscheinlich, dass der von Remsen aufgestellte Satz, negative Atome oder Atomgruppen schützen bei homologen Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe mit mehr als einer Seitenkette die Alkoholradicale, neben denen sie stehen, vor der Oxydation (vgl. die einleitenden Bemerkungen zu den substituirten Para-toluylsäuren), den Thatsachen entspricht.

Salze. m-Brom-p-toluylsaures Baryum: $[C_8H_6BrO_2]_2Ba + 4H_2O$, kurze, haarfeine, zu concentrisch gruppirten Krystallhäufchen vereinigte Nadeln, die sehr schwer löslich in kaltem, leichter löslich in kochendem Wasser sind.

---

[1]) Berl. Ber. (1872) **5**, 268.
[2]) Ann. Ch. (1874) **172**, 312.
[3]) Berl. Ber. (1878) **11**, 225.
[4]) Ann. Ch. (1874) **171**, 82.
[5]) Berl. Ber. (1876) **9**, 407.
[6]) Ann. Ch. (1861) **117**, 61.
[7]) Berl. Ber. (1879) **12**, 619.
[8]) Ibid. (1878) **11**, 706.

Calciumsalz: $[C_8H_6BrO_2]_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in kurzen, harten, zu baumförmig gruppirten Büscheln vereinigten Nadeln und ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

m-Jod-p-toluylsäure: $C_8H_7JO_2$. Eine Säure von dieser Formel erhielt Griess[1]) bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Diazotoluyl-amidotoluylsäure neben der jodwasserstoffsauren Amidotoluylsäure. Diese Amidotoluylsäure war vermuthlich m-Amido-p-toluylsäure, wie bei dieser näher begründet ist, also war die aus ihr mittelst einer Diazoreaction entstandene jodhaltige Säure die m-Jod-p-toluylsäure und musste folglich im Anschluss an m-Chlor- und m-Brom-p-toluylsäure erwähnt werden.

Die Jodtoluylsäure krystallisirt in weissen zarten Blättchen oder Nadeln, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen.

2217. Nitro-p-toluylsäuren.

m-Nitro-p-toluylsäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [4]CH_3\\ [3]NO_2\end{cases}$. Die eine der beiden denkbaren Nitrosäuren, die sich von der p-Toluylsäure ableiten können, ist wahrscheinlich zuerst von Noad[2]), dem Entdecker der p-Toluylsäure, dargestellt worden durch Einwirkung sehr concentrirter Salpetersäure auf Cymol. Genau lässt sich dies nicht feststellen, da Noad keine Schmelzpunktangabe seiner Säure macht und die von ihm untersuchten Salze der Nitrotoluylsäure nur oberflächlich beschreibt, aber später haben sowohl Landolf[3]) als Fittica[4]) bei der Oxydation von Cymolen verschiedener Herkunft mit concentrirter heisser Salpetersäure die bei 189° schmelzende m-Nitro-p-toluylsäure beobachtet. Offenbar dieselbe Säure erwähnen Beilstein und Kreussler[5]).

Nicht nur aus diesen homologen Benzolkohlenwasserstoffen, deren zwei Seitenketten zu einander die Parastellung einnehmen, kann beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure die bei 190° schmelzende Mononitro-p-toluylsäure entstehen, sondern auch durch Nitriren der p-Toluylsäure. Ahrens[6]) hat durch Nitriren von jedenfalls p-Toluylsäure-haltiger m-Toluylsäure drei verschiedene Nitrosäuren gewonnen, von denen die bei 190° schmelzende Nitrosäure „aus dem schwer löslichen Calciumsalz" wohl zweifellos m-Nitro-p-toluylsäure war. Fittig und Ramsay[7]) zeigten, dass beim Erwärmen von reiner p-Toluylsäure mit rauchender Salpetersäure m-Nitro-p-toluylsäure vom Schmp. 188—189° erhalten wird.

Eigenschaften. Die m-Nitro-p-toluylsäure krystallisirt aus Wasser, in dem sie schwer löslich ist, in langen farblosen Nadeln, aus Alkohol in

---

1) Ann. Ch. (1861) **117**, 61.
2) Ibid. (1847) **68**, 297.
3) Berl. Ber. (1873) **6**, 937.
4) Ann. Ch. (1874) **172**, 309.
5) Ibid. (1867) **144**, 170. Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 370.
6) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 102.
7) Ann. Ch. (1873) **168**, 250.

hellgelben, gut ausgebildeten, wahrscheinlich monoklinen Krystallen (Fittig und Ramsay). Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure geht die m-Nitro-p-toluylsäure in die m-Amido-p-toluylsäure über (Ahrens). Ueber das Verhalten der gewöhnlichen Nitrotoluylsäure gegen Natriumamalgam liegt eine kurze Angabe von Strecker[1]) vor, nach welchem ganz wie bei der Nitrobenzoësäure sich Azosäuren bilden, die indessen noch nicht genauer untersucht sind.

Salze und Aether. m-Nitro-p-toluylsaures Calcium: $[C_6H_3(NO_2).CH_3.COO]_2Ca + 3H_2O$, bildet anscheinend rhombische Prismen, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind (Ahrens). Baryumsalz: $[C_6H_3(NO_2).CH_3.COO]_2Ba + 4H_2O$, lange, strahlig vereinigte, farblose, glänzende Nadeln, verhält sich wie das Kalksalz gegen Wasser (Ahrens; Fittig und Ramsay). Basisches Bleisalz: $C_6H_3(NO_2).CH_3.COOPb.OH$, farblose Nadeln (Ahrens). Das Kalk- und Barytsalz wurden von Noad bereits untersucht, allein er gab den Wassergehalt dieser Salze nicht an; ausser ihnen erwähnt er das Silbersalz: $C_6H_3(NO_2).CH_3.COOAg$, das sich aus heissem Wasser in federartigen Krystallen absetzt; Kaliumsalz, kleine Nadeln; Natriumsalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden; Ammonsalz, lange Nadeln. Strontiansalz, dem Baryumsalz sehr ähnlich; Kupfersalz.

Aethyläther: $C_6H_3(NO_2).CH_3.CO.OC_2H_5$, und Methyläther: $C_6H_3(NO_2).CH_3.CO.OCH_3$, sind beide bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch (Noad).

β-Mononitro-p-toluylsäure: $C_6H_3(NO_2)\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [4]CH_3\end{matrix}\right.$, entsteht durch Oxydation des flüssigen Mononitro-cymols mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Die freie Säure ist schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich. Sie sublimirt ohne Zersetzung und ohne zu schmelzen. Da der Theorie nach nur zwei Mononitro-p-toluylsäuren denkbar sind, so müsste in der β-Säure die Nitrogruppe in Orthostellung sich zur Carboxylgruppe befinden, was jedoch bis jetzt nicht direct nachgewiesen wurde.

Baryumsalz, sehr leicht löslich in Wasser, aus dem es sich in feinen weissen, sternförmig gruppirten Nadeln ausscheidet.

Eine γ-Mononitro-p-toluylsäure denkt Fittica[2]) erhalten zu haben, indem er das von Landolf gefundene, bei 124°,5 schmelzende s. g. feste Nitrocymol oxydirte. Auf diese Säure, die sich einer der beschriebenen, der β-Säure in dem Verhalten ungemein nähert, braucht hier um so weniger Rücksicht genommen zu werden, als sie einmal mangelhaft genug charakterisirt ist, und ausserdem v. Gerichten[3]) auf Grund seiner Analysen sehr bezweifelt, ob das bei 124°,5 schmelzende vermeintliche Nitrocymol thatsächlich ein Nitrocymol ist.

Dinitro-p-toluylsäure[4]): $C_6H_2(NO_2)_2\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [4]CH_3\end{matrix}\right.$. Eine Säure von dieser Zusammensetzung erhielt Temple, als er die Noad'sche Nitro-p-

[1]) Ann. Ch. (1864) **129**, 148.
[2]) Berl. Ber. (1874) **7**, 1357. Ann. Ch. (1874) **172**, 317.
[3]) Berl. Ber. (1878) **11**, 1093.
[4]) Temple, Ann. Ch. (1860) **115**, 277. Brückner, Berl. Ber. (1875) **8**, 168.

toluylsäure mit dem dreifachen Gewicht rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure längere Zeit digerirte. Angaben über charakteristische Eigenschaften dieser Dinitrosäure sind von Temple nicht gemacht worden, allein der Bildungsweise nach hatte er offenbar bereits dieselbe Substanz in Händen, die von Brückner neben Oxalsäure beim Kochen von p-Toluylsäure mit Salpeter-Schwefelsäure gewonnen wurde, bei der sich die eine Nitrogruppe zur Carboxylgruppe in Meta-stellung befindet.

Eigenschaften. Die Dinitro-p-toluylsäure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, aus dem sie in hellgelben Blättern krystallisirt, oder in feinen Nadeln. Sie sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in haarfeinen Spiessen und schmilzt bei 157—158°, unter Wasser dagegen schon unter 100°. Ihre wasserhaltigen Salze zeigen eine röthliche Färbung, die sie mit dem Krystallwasser verlieren.

Salze. Kaliumsalz: $C_6H_2(NO_2)_2.CH_3.COOK + 2H_2O$, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; es krystallisirt in aus Nadeln zusammengesetzten Drusen (Brückner). Silbersalz: $C_8H_5(NO_2)_2O_2Ag$, fast unlöslich in kaltem Wasser, krystallisirt aus heissem Wasser in aus sehr kleinen Nadeln bestehenden Aggregaten (Temple, Brückner). Calciumsalz: $[C_8H_5(NO_2)_2O_2]_2Ca + 2H_2O$, dicke Prismen. Barymsalz: $[C_8H_5(NO_2)_2O_2]_2Ba + 2H_2O$, leicht löslich in siedendem, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, aus dem es in feinen Nadeln krystallisirt (Brückner).

Mononitro-m-brom-p-toluylsäure: $C_6H_2(NO_2)\begin{cases}[1]COOH\\ [4]CH_3\\ [3]Br\end{cases}$, entsteht nach Landolf[1]), wenn man m-Brom-p-toluylsäure (§. 2216) in ganz concentrirte Salpetersäure einträgt. Die Nitro-bromtoluylsäure ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich, aus welchem sie in nadelförmigen Krystallen anschiesst. In Alkohol, Aether, Benzol ist sie löslich und nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei gleichzeitig eintretender Zersetzung bei 170—180°.

Barymsalz: $[C_8H_5(NO_2)Br]_2Ba + H_2O$, krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln, aus Wassser schwierig in blättrigen Krystallen.

2218. Amido-p-toluylsäuren.

m-Amido-p-toluylsäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [4]CH_3\\ [3]NH_2\end{cases}$, entsteht nach Ahrens[2]) aus der bei 189—190° schmelzenden m-Nitro-p-toluylsäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, Entfernung des Zinns durch kohlensaures Natrium, Ausfällen der Amidosäure als Kupfersalz und Zerlegung des letzteren mit Schwefelwasserstoff. Schon mehrere Jahre vor Ahrens hat Griess[3]) vermuthlich dieselbe Säure unter Händen gehabt, wenigstens macht er einige An-

[1]) Berl. Ber. (1872) 5, 268.
[2]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. 5, 104.
[3]) Ann. Ch. (1861) 117, 58. 61.

gaben über eine Diazotoluyl-amido-toluylsäure, die er durch Diazotiren einer aus der Noad'schen Toluylsäure dargestellten Amidosäure gewann, ohne jedoch die letztere genauer zu beschreiben. Die von Griess erhaltene jodwasserstoffsaure Amidotoluylsäure und die von ihm als Diazotoluyl-amidotoluylsäure bezeichnete Substanz werden daher im Anschluss an die m-Amido-p-toluylsäure abgehandelt. Das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz einer Amidotoluylsäure beschrieb Cahours [1]) flüchtig, er gewann die Säure durch Reduction der »Nitrotoluylsäure« mit Schwefelammonium, hatte also wahrscheinlich m-Amido-p-toluylsäure unter Händen.

Eigenschaften und Umwandlungen. Die in Wasser ziemlich leicht lösliche m-Amido-p-toluylsäure bildet umkrystallisirt zolllange, haarähnliche, schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 164—165° schmelzen.

Beim Behandeln mit salpetriger Säure geht die m-Amido-p-toluylsäure nach Ahrens in eine bei 187—188° schmelzende Nitro-m-oxy-p-toluylsäure über. v. Gerichten und Rössler [2]) erhielten bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die salpetersaure Lösung der m-Amido-p-toluylsäure gleichfalls die von Ahrens bereits beobachtete Nitro-m-oxy-p-toluylsäure, aber eine bei 184° schmelzende Oxy-p-toluylsäure, wie Fittica angab, konnten sie nicht auffinden. Die der m-Amido-p-toluylsäure entsprechende, bei 202—204° schmelzende m-Oxy-p-toluylsäure gelang es v. Gerichten und Rössler, aus der schwefelsauren m-Amido-p-toluylsäure zu gewinnen, wodurch die Constitution festgestellt war (vgl. m-Clor-p-toluylsäure).

Salze. Silbersalz: $C_6H_3(NH_2).CH_3.CO_2Ag$, ist schwer löslich in kaltem Wasser und scheidet sich aus heissem Wasser in langen, seideglänzenden, farblosen Nadeln aus. Baryumsalz: $[C_7H_6(NH_2).CO_2]_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, in Wasser sehr leicht löslich. Kupfersalz: $[C_7H_6(NH_2).CO_2]_2Cu$, lebhaft grünes, krystallinisches Pulver, schwer löslich in Wasser. Bleisalz: $[C_7H_6(NH_2).CO_2]_2Pb$, gelber, pulveriger Niederschlag, schwer löslich in kaltem Wasser, scheidet sich aus heissem Wasser in sehr langen, gelblich gefärbten Nadeln aus (Ahrens).

Jodwasserstoffsaure Amidotoluylsäure: $C_8H_6O_2.NH_2.HJ$, weisse Nadeln (Griess).

Diazotoluyl-amidotoluylsäure: $C_{16}H_{15}N_3O_4$. Mit diesem Namen belegt Griess [3]) eine von ihm aus einer Amidotoluylsäure, die sich von der Noad'schen Toluylsäure ableitet, dargestellte Verbindung. Da beim directen Nitriren der p-Toluylsäure die m-Nitro-p-toluylsäure entsteht, so war vermuthlich die Amidotoluylsäure von Griess: m-Amido-p-toluylsäure, wie oben bereits angegeben. Auf die beständig kalt gehaltene alkoholische Lösung der Amidotoluylsäure liess Griess salpetrige Säure einwirken, wodurch die Diazotoluyl-amidotoluylsäure ausfiel. Sie ist der Diazobenzoë-amidobenzoësäure ungemein ähnlich, bildet gelbe mikroskopische Prismen, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Säuren unter Zersetzung, in Alkalien unverändert. Von den Salzen sind die Alkalisalze leicht löslich, das Baryumsalz schwer löslich und das Silbersalz ist ein gelatinöser

[1]) Ann. chim. phys. (1858) [3] 53, 332.
[2]) Berl. Ber. (1878) 11, 706.
[3]) Ann. Ch. (1861) 117, 58.

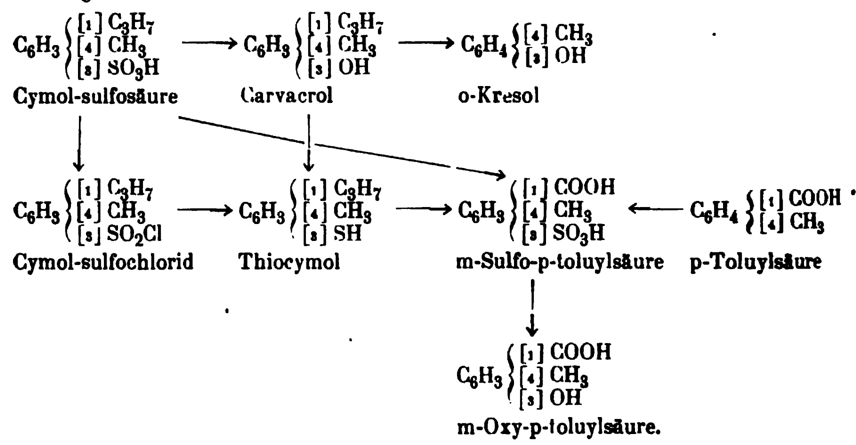
Niederschlag. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure zerlegen die Diazotoluyl-amidotoluylsäure, indem neben der halogenwasserstoffsauren Amidotoluylsäure die entsprechende Chlor-, Brom-, Jodtoluylsäure entsteht. Nur die Jodtoluylsäure ist etwas eingehender beschrieben, während von der Chlor- und Bromtoluylsäure nur die Bildung erwähnt ist.

2219. **Sulfo-p-toluylsäuren.**

m-Sulfo-p-toluylsäure: $C_6H_3 \begin{cases} [1]COOH \\ [4]CH_3 \\ [3]SO_3H \end{cases} + 2H_2O$ (R. Meyer und Baur).

Eine Säure von der angegebenen Constitution haben R. Meyer und Baur[1]) durch Oxydation der dem Carvacrol entsprechenden Cymolsulfosäure mit Salpetersäure erhalten. Dieselbe ist offenbar identisch mit der von Fischli[2]) beim Leiten von Schwefelsäureanhydrid über feinzertheilte p-Toluylsäure beobachteten Sulfosäure. Ferner ist sie wohl identisch mit den flüchtig untersuchten Sulfosäuren, die einerseits Flesch[3]) aus Thiocymol (Sdp. 235—236°, mit Phosphorpentasulfid aus Cymol) und andrerseits Bechler[4]) aus dem gleichen Thiocymol (Sdp. 233°, mit Zink und Schwefelsäure aus Cymol-sulfochlorid) mit Salpetersäure erhielten. Ausser aus den Bildungsweisen folgt die Constitution der m-Sulfo-p-toluylsäure auch aus der von Flesch bewirkten Ueberführung durch Schmelzen mit Kalihydrat in die bei 202—204° schmelzende m-Oxy-p-toluylsäure.

Der Zusammenhang der Cymolderivate mit den p-Toluylsäurederivaten ist aus folgendem Formelschema ersichtlich:



Die m-Sulfo-p-toluylsäure, aus ihrem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff abgeschieden, verliert über Schwefelsäure ein Molecül Wasser. Sie bildet kleine, nicht hygroskopische Nadeln. Sie ist leicht löslich in Wasser, von

[1]) Berl. Ber. (1880) **13**, 1498.
[2]) Ibid. (1879) **12**, 616.
[3]) Ibid. (1873) **6**, 480.
[4]) J. pr. Ch. (1874) N. F. **8**, 171.

Alkohol wird sie etwas schwieriger, von Aether nicht aufgenommen. Sie zersetzt sich bei 185—190° ohne Schmelzung (R. Meyer und Baur, Fischli).

Salze. Kaliumsalz: $C_8H_7SO_5K + 3H_2O$, lange, dünne Prismen (Flesch). $C_8H_6SO_5K_2 + 1^1/_2H_2O$, sehr leicht löslich (R. Meyer und Baur). Silbersalz: $C_8H_6SO_5Ag_2 + H_2O$, weisse, in heissem Wasser leicht lösliche Prismen (Fischli; R. Meyer und Baur). Baryumsalz: $C_8H_6SO_5Ba + 3H_2O$ (Fischli), $+ 4H_2O$ (R. Meyer und Baur), leicht lösliche, körnige Krystalle. Magnesiumsalz: $C_8H_6SO_5Mg + 7H_2O$, in Wasser leicht lösliche Nadeln (Fischli; R. Meyer und Baur). Bleisalz: $C_8H_6SO_5Pb + 3H_2O$ (Fischli), $+ 3^1/_2H_2O$ (R. Meyer und Baur), weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind.

m-Sulfamin-p-toluylsäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [4]CH_3\\ [3]SO_2NH_2\end{cases}$. Remsen und Iles[1]) erhielten diese Säure durch Oxydation von p-Xylol-sulfamid, Remsen und Hall[2]) durch Oxydation von Cymol-sulfamid mit Chromsäure. Die bei 267° schmelzende Sulfaminsäure krystallisirt aus Wasser in langen farblosen Nadeln. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 220° geht sie in p-Toluylsäure, durch Schmelzen mit Kalihydrat in die bei 204—205° schmelzende m-Oxy-p-toluylsäure über. Kaliumpermanganat verwandelt die freie Säure in Sulfo-terephtalsäure, das Kaliumsalz in stark alkalischer Lösung in das Kaliumsalz der Sulfamin-terephtalsäure.

Salze. Calciumsalz: $[C_8H_6O_2.SO_2NH_2]_2Ca + 4H_2O$, krystallisirt in compacten Nadeln, welche Perlmutterglanz zeigen. Baryumsalz: $[C_8H_6O_2.SO_2.NH_2]_2Ba + 2H_2O$, leicht lösliche, concentrisch gruppirte, compacte Nadeln. Mangansalz: $[C_8H_6O_2.SO_2NH_2]_2Mn + 5H_2O$, kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln (Remsen und Iles).

m-Sulfamid-p-toluylamid: $C_6H_3\begin{cases}[1]CO.NH_2\\ [4]CH_3\\ [3]SO_2.NH_2\end{cases} + {}^1/_2H_2O$. Man erhitzt zunächst m-Sulfo-p-toluylsäure mit Phosphor-pentachlorid auf 160°, destillirt das Phosphor-oxychlorid ab und behandelt die zurückbleibenden gelbbraunen Krystalle mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man das Amid in langen, atlasglänzenden Nadeln, die bei 160° $^1/_2H_2O$ verlieren und bei 218° schmelzen (Fischli[3]), R. Meyer und Baur[4]).

o-Sulfo-p-toluylsäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [4]CH_3\\ [2]SO_3H\end{cases}$, glaubt Fittica[5]) durch Oxydation von Thymo-thiocymol erhalten zu haben neben viel Oxalsäure und schmierigen Oxydationsproducten. Die Sulfosäure wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, in sternförmig vereinigten, bei 190° schmelzenden Nadeln erhalten.

---

[1]) Berl. Ber. (1878) **11**, 229.
[2]) Ibid. (1879) **12**, 1433.
[3]) Berl. Ber. (1879) **12**, 618.
[4]) Ibid. (1880) **13**, 1499.
[5]) Ann. Ch. (1874) **172**, 328.

Phenylessigsäure.

2220. **Phenylessigsäure, Benzylameisensäure, α-Toluylsäure:** $C_8H_8O_2$ $= C_6H_5.CH_2.COOH$. Diese Säure ist eine der am längsten bekannten Homologen der Benzoësäure. Bereits 1855 erhielt sie Cannizzaro [1]), indem er Benzylcyanid (Phenylacetonitril) mit Kalilauge behandelte. 1860 fanden Möller und Strecker [2]), dass die Vulpinsäure, aus der Flechtenart cetraria vulpina gewonnen, beim Kochen mit Barytwasser eine mit der p-Toluylsäure aus Cymol isomere Säure liefert, die sie mit dem Namen α-Toluylsäure belegten und deren Identität mit der von Cannizzaro durch Verseifen von Benzylcyanid dargestellten Substanz sie nachwiesen.

Die Vulpinsäure, die nach Spiegel's Untersuchungen als Methyläther der von Spiegel: Pulvinsäure genannten Substanz aufgefasst werden muss, wird später im Anschluss an Möller-Strecker's Oxatolylsäure beschrieben, von der Spiegel zeigte, dass sie identisch mit Dibenzylglycolsäure ist.

Nach E. Salkowski und H. Salkowski [3]) tritt die Phenylessigsäure bei der Pankreasfäulniss des Serumalbumins, sowie der Hornsubstanz (Wolle) auf. Bei letzterem Versuch wurde neben der Phenylessigsäure noch p-Oxyphenylessigsäure (Schmp. 148°) beobachtet. Auch bei der Fäulniss von frischem Fleisch konnte ihr Auftreten bei einem der angesetzten Versuche constatirt werden. Synthetisch erhielt Zincke [4]) die Phenylessigsäure, resp. ihren Aethyläther, indem er Brombenzol mit Monochloressigsäureäther und Kupfer auf 180—200° erhitzte.

Aus einer Reihe von Derivaten der Phenylessigsäure entsteht diese Säure durch analoge Umsetzungen, wie sie bei den betreffenden Benzoësäureabkömmlingen genauer beschrieben sind, so aus Phenylacetamid, aus Phenylacetothiamid u. a. m. Im Benzolrest substituirte Phenylessigsäuren lassen sich offenbar mit Leichtigkeit in die Säure selbst überführen, wenn auch über derartige Reactionen bis jetzt nur dürftige Angaben vorliegen. Genauer untersucht ist die Bildung der Phenylessigsäure aus denjenigen Derivaten, die sich von ihr durch Ersatz des in der CH_2-Gruppe vorhandenen Wasserstoffes ableiten, Substanzen, die im Anschluss an die Mandelsäure (Phenylglycolsäure) und Benzoylameisensäure (Phenylglyoxylsäure) abgehandelt werden. Crum-Brown reducirte die Mandelsäure selbst durch Kochen derselben mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor am Rückflusskühler zu Phenylessigsäure. Glaser und Radziszewski erhielten Phenylessigsäure aus Phenylbromessigsäure mit Natriumamalgam, Spiegel aus Phenylchloressigsäure mit Ammoniaklösung und Zinkstaub.

Darstellung. Als Darstellungsmethode benutzte man seither allgemein die Verseifung des Benzylcyanids mit Kalihydrat, wie dies Cannizzaro zuerst aus-

[1]) Ann. Ch. (1855) **96**, 246. Ann. chim. phys. (1855) [3] **45**, 468—475.
[2]) Ann. Ch. (1860) **118**, 56.
[3]) Berl. Ber. (1879) **12**, 107, 648, 1438.
[4]) Ibid. (1869) **2**, 738.

führte. Radziszewski [1]) machte darauf aufmerksam, dass man sofort eine fast reine Substanz erhält, wenn man das bei der Einwirkung von käuflichem Cyankalium auf Benzylchlorid immer entstehende Tribenzylamin entfernt. Mann [2]) findet es vortheilhaft, möglichst reines Cyankalium anzuwenden, von dem 60 grm mit 55 grm Wasser erwärmt werden. Zu der erwärmten Lösung giesst man unter Rückflusskühlung ein Gemenge von 100 grm Benzylchlorid und 100 grm Alkohol und erhitzt drei Stunden auf dem Sandbad. Die obenaufschwimmende alkoholische Flüssigkeit wird destillirt, und die bis zu 236° übergehende Fraction einer Lösung von 45 grm Kalihydrat in 25 grm Wasser unter Rückflusskühlung vorsichtig zugesetzt. Nach 5-6stündigem Erhitzen verjagt man den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und fällt mit Salzsäure. Thomas Maxwell [3]) schlägt vor, die Verseifung in zwei Phasen verlaufen zu lassen. Er verfährt folgendermassen: 20 grm Benzylcyanid werden mit 40 grm englischer Schwefelsäure langsam erhitzt. Sobald eine Reaction eintritt, giesst man die Flüssigkeit in kaltes Wasser, es scheidet sich ein voluminöser, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslicher Niederschlag ab, der aus Phenylacetamid besteht. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Natronlauge gekocht, bis die Ammoniakentwicklung beendigt ist, die Phenylessigsäure mit Schwefelsäure ausgeschieden, abfiltrirt und der Rest den Mutterlaugen durch wiederholte Extraction mit Aether entzogen. Spiegel [4]) empfiehlt zur Gewinnung der Phenylessigsäure Benzaldehyd durch nascirende Blausäure in das Nitril der Mandelsäure (vergl. dieses) überzuführen, dieses durch concentrirte Salzsäure in Phenylchloressigsäure umzuwandeln, die in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub unter beträchtlicher Temperaturerhöhung zu Phenylessigsäure reducirt wird.

Verhalten und Umwandlungen. Die Phenylessigsäure widersteht den Oxydationsmitteln kräftig, sie geht mit einem Gemisch von saurem chromsaurem Kalium und mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure behandelt allmählich in Bittermandelöl über. Aehnlich verhält sie sich gegen ein Gemenge von Braunstein und mässig verdünnter Schwefelsäure, wobei Kohlensäure, etwas Ameisensäure, Benzoësäure und Bittermandelöl auftreten (Möller und Strecker). Bei der Oxydation der Phenylessigsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat wird benzoësaures Kalium gebildet. Setzt man in alkalischer Lösung die Phenylessigsäure der Einwirkung von Ozon aus, so verbrennt sie zu Kohlenoxyd und Wasser, indem sich nur vorübergehend Benzaldehyd bildet (Slawik [5]).

Lässt man auf Phenylessigsäure Chlor im Sonnenlicht einwirken, so entsteht p-Chlortoluylsäure. Brom tritt bei einer Temperatur von 150° an Stelle von Wasserstoff in die Seitenkette und giebt zur Bildung von Phenylmonobromessigsäure Veranlassung (Radziszewski). Lässt man Brom bei 230—240° auf Phenylessigsäure einwirken, so findet Condensation zweier Molecüle Phenylessigsäure unter Abspaltung von Bromwasserstoff statt, es tritt,

[1]) Berl. Ber. (1869) **2**, 207.
[2]) Ibid. (1881) **14**, 1645.
[3]) Ibid. (1879) **12**, 1765.
[4]) Ibid. (1881) **14**, 239.
[5]) Ibid. (1874) **7**, 1055.

allerdings in kleiner Menge (5 pct. der angewandten Phenylessigsäure), Diphenylmaleïnsäureanhydrid auf (Reimer), das im Anschluss an das Stilben abgehandelt wird. Unter Abkühlung mit Phenylessigsäure zusammengebracht, substituirt Brom Wasserstoffatome, die am Kern stehen, und zwar unter Bildung von o- und p-Brom-phenylessigsäure (Radziszewski, Bedson). Bei der Einwirkung von Salpetersäure treten ebenso gleichzeitig o- und p-Nitrophenylessigsäure neben einander auf (Radziszewski, Bedson).

Erhitzt man phenylessigsaures Natron mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid, so entsteht Phenylzimmtsäure (Oglialoro).

Im Organismus geht die Phenylessigsäure in die Phenylacetursäure über und wird nicht wie die Phenylpropionsäure in Hippursäure verwandelt (E. Salkowski und H. Salkowski).

Eigenschaften. Die Phenylessigsäure schmilzt bei 76°,5 und verbreitet beim Erhitzen schon unter 100° zum Husten reizende Dämpfe. Sdp. 262° corr. 265°,5. Die Ausdehnung der flüssigen Säure beträgt zwischen 83° und 135°: 0,0429 des Volums bei 83°, also für einen Grad 0,000825. Das spec. Gew. der Säure, verglichen mit Wasser bei 4°, ist bei 83°: 1,0778 und bei 135°: 1,0334. Die Phenylessigsäure lösst sich in kaltem Wasser wenig, reichlich in kochendem Wasser, worin der Ueberschuss der Säure schmilzt. Beim Erkalten scheidet die heiss gesättigte Lösung so lange die Säure flüssig aus, bis die Temperatur der Flüssigkeit unter den Schmelzpunkt der Säure gesunken ist. Von Alkohol wird sie mit grosser Leichtigkeit gelöst, ebenso von Aether, der sie beim Schütteln der wässrigen Lösung entzieht. Die umkrystallisirte Säure bildet farblose, breite, sehr dünne Blätter, welche einzeln als spitze Rhomben erscheinen, schön irisiren und mit der Benzoësäure grosse Aehnlichkeit haben.

2221. Salze und Aether der Phenylessigsäure.

Salze[1]). Die Salze der Phenylessigsäure mit Ammonium, Kalium, Natrium, Calcium, Baryum krystallisiren ihrer grossen Löslichkeit halber nur schwierig (Möller und Strecker). Calciumsalz: $(C_8H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$ (Radziszewski). Silbersalz: $C_8H_7O_2Ag$, fällt aus der Lösung der Säure in Ammoniak beim Versetzen mit Silbernitrat in feinen, farblosen Blättchen, die sich beim Kochen lösen und beim Erkalten wieder auskrystallisiren. Mit Kupfersulfat liefert die Lösung der Säure in Ammoniak einen hellgrünen, amorphen Niederschlag (Möller und Strecker).

Zersetzungen der Salze.

Unterwirft man eine wässrige Lösung (spec. Gew. 1,11) von phenylessigsaurem Kalium der Electrolyse, so tritt am + Pol unter Bräunung der Flüssigkeit ein festes, nach Bittermandelöl riechendes Product auf. Die am positiven Pole ausgeschiedenen Gase bestanden aus Sauerstoff und Kohlensäure, während am negativen Pole nur Wasserstoff gefunden wurde. Verwendete man eine alkalische Lösung (spec. Gew. 1,15, zwei Mol. KOH auf 1 Mol. Säure), so tritt am + Pol der Geruch nach Bittermandelöl auf — die

[1]) Möller und Strecker, Ann. Ch. (1860) **118**, 66. Radziszewski, Berl. Ber. (1870) **3**, 198.

Flüssigkeit wird sauer, es entwickelt sich neben Sauerstoff auch Ozon — am negativen Pol Wasserstoff. Aus der abgeschiedenen braunen, harzigen Masse konnten durch Aether zwei Körper extrahirt werden, von denen der eine bei 90—95°, der andere bei 115° schmilzt (Slawik [1]).

Destillirt man phenylessigsaures Baryum, so wird Dibenzylketon (symmetrisches Diphenylaceton) gebildet. Phenylessigsaures Calcium mit benzoësaurem Calcium gemischt destillirt, lieferte Desoxybenzoïn (Phenyl-benzylketon), wodurch die Constitution dieses Körpers festgestellt wurde. Ein Gemisch von phenylessigsaurem und ameisensaurem Calcium giebt bei der Destillation den α-Tolylaldehyd (§. 2013), während phenylessigsaures Baryum und essigsaures Baryum: Aceton, Toluol, Phenylaceton, Diphenylaceton und brenzliche Oele liefern (Radziszewski).

Phenylessigsaures Baryum und Schwefel innig gemischt und der trocknen Destillation unterworfen, ergeben Stilben (Radziszewski) neben nicht unbeträchtlichen Mengen Thionessal (Forst), ebenso wird aus phenylessigsaurem Blei und Schwefel: Stilben gewonnen, neben einem nicht näher untersuchten niedriger schmelzenden Körper (Radziszewski).

Aether [2]).

Phenylessigsäure-methyläther: $C_6H_5.CH_2.CO_2.CH_3$, durch Einwirkung von Salzsäure auf Methylalkohol und Phenylessigsäure gewonnen, ist eine farblose, bewegliche, schwach, aber fein riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 1,044 bei 16°. Er siedet bei 220°.

Phenylessigsäure-äthyläther: $C_6H_5.CH_2.CO_2.C_2H_5$, besitzt einen sehr angenehmen Geruch. Sein spec. Gew. beträgt 1,031, er siedet bei 226° und wird durch rauchende Salpetersäure in den Aethyläther der p-Nitrophenylessigsäure verwandelt (Radziszewski). Durch Einwirkung von alkoholischem oder wässrigem Ammoniak geht er in Phenylacetamid über (Bernthsen).

Phenylessigsäure-benzyläther: $C_6H_5.CH_2.CO_2.CH_2.C_6H_5$. Dieser Aether wurde von Slawik durch Einwirkung von Chlorbenzyl auf eine alkoholische Lösung von phenylessigsaurem Kalium erhalten. Er ist eine hellgelbe Flüssigkeit von schwachem, aromatischem Geruch und siedet von 317—319°. Sein spec. Gew. ist 1,101. Längere Zeit mit Wasser oder Kalilauge gekocht, zersetzt sich der Aether in Phenylessigsäure und Benzylalkohol.

Phenylacetylverbindungen (vergl. §. 2035). 2222.

Phenylacetylchlorid, α-Toluylsäurechlorid. Die Eigenschaften des reinen Chlorids sind noch nicht bekannt. Möller und Strecker [3]) erhielten aus α-Toluylsäure mit Phosphorpentachlorid bei der Rectification eine schwere, farblose, rauchende Flüssigkeit, die mit Ammoniak in α-Toluylsäureamid überging. Popoff giebt an, dass Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf phenylessigsaures Calcium die beste Ausbeute (10 pct.) an Chlorid gäbe, welches jedoch bei jeder Destillation Zersetzung erleide. Gräbe und Bungener

[1]) Berl. Ber. (1874) 7, 1056.
[2]) Radziszewski, Berl. Ber. (1869) 2, 208. Slawik, Berl. Ber. (1874) 7, 1056.
[3]) Ann. Ch. (1860) 113, 68.

umgehen desshalb die Destillation, mischen Phosphorchlorid und α-Toluylsäure im Verhältniss gleicher Molecüle, erwärmen das Reactionsproduct auf 120°, um das Phosphoroxychlorid zu verjagen und leiten einen trocknen Kohlensäurestrom hindurch, bis nichts mehr überdestillirt. Das Phenylacetylchlorid bleibt kaum gefärbt zurück. A. W. Hofmann [1]) bezeichnet das Phenylacetylchlorid als eine ziemlich leicht zersetzliche Substanz, er benutzte das rohe Chlorid zur Darstellung von Phenyläthenyl-amidobenzolsulfhydrat aus Amidophenylmercaptan. Popoff [2]) stellte durch Einwirkung von Zinkmethyl auf das Phenylacetylchlorid sowohl Benzylmethylketon (Phenylaceton) als Benzyldimethylcarbinol dar; Zinkäthyl ergab das Benzyläthylketon. Lässt man auf ein Gemenge von Phenylacetylchlorid (1 Mol.) und Benzol (1 Mol.) (Gräbe und Bungener) oder Toluol (Mann [3]) oder Naphtalin (Gräbe und Bungener [4]) Aluminiumchlorid einwirken, so entsteht das später abzuhandelnde Desoxybenzoïn, resp. Benzyl-p-tolylketon, resp. Benzyl-naphtylketon.

2223. α-Toluylsäureamid, Phenylacetamid: $C_6H_5.CH_2.CO.NH_2$. Es sind viele Bildungsweisen des Amids der α-Toluylsäure bekannt geworden. Bereits Strecker und Möller [5]), welche die α-Toluylsäure durch Zersetzen der Vulpinsäure mit Barythydrat erhalten hatten, stellten durch Einwirkung von warmem, wässrigem Ammoniak auf das noch nicht reine Chlorid das Amid der Phenylessigsäure dar, ohne es genauer zu beschreiben. Weddige [6]) fand, dass beim Erhitzen von Benzylcyanid (Phenylacetonitril) mit in Alkohol gelöstem Kaliumsulfhydrat beträchtliche Mengen des von ihm sorgfältiger untersuchten Phenylacetamides entstehen. Bernthsen [7]) empfiehlt die von Weddige gefundene Bildungsweise als Darstellungsmethode, wobei man nicht mehr als etwa 30 grm Benzylcyanid auf eine Operation verwenden soll. Ferner constatirte Bernthsen die Bildung des Phenylacetamids in beträchtlicher Menge neben Phenylacetothiamid bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine alkoholische, ammoniakalische Lösung von Benzylcyanid, was vielleicht durch die Zersetzung des Thiamides durch Ammoniak zu erklären ist, wenigstens geht beim andauernden Kochen der wässrigen Lösung des Phenylacetothiamids mit Ammoniak dasselbe in Schwefelammonium und Phenylacetamid über. Phenylaceto-amido-phenylimid liefert beim Kochen seiner verdünnten alkoholischen Lösung Phenylacetamid neben Anilin. Um das Phenylacetamid nach der gewöhnlichen, zu Amiden führenden Methode durch Kochen des α-Toluylsäure-äthyläthers mit concentrirtester Ammoniaklösung darzustellen, ist nach Bernthsen monatelanges Sieden erforderlich. Rascher vollzieht sich die Umwandlung beim Erhitzen der Mischung auf

---

1) Berl. Ber. (1880) **13**, 1234.
2) Ibid. (1879) **5**, 500; (1875) **8**, 768 Corr.
3) Ibid. (1881) **14**, 1646.
4) Ibid. (1879) **12**, 1078, 1079.
5) Ann. Ch. (1860) **113**, 68.
6) J. pr. Ch. (1873) N. F. **7**, 99.
7) Ann. Ch. (1877) **184**, 294, 316. Berl. Ber. (1875) **8**, 692; (1880) **13**, 817.

140—150°. Während bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak die Umwandlung noch unvollständig zu sein scheint, entsteht mit wässrigem Ammoniak neben α-Toluylsäureamid auch das Ammoniumsalz der α-Toluylsäure, so dass sich wohl das Erhitzen des Phenylessigsäureäthers mit einem Gemisch von wässrigem und alkoholischem Ammoniak am meisten empfiehlt. Erhitzt man Benzylcyanid mit Wasser zu gleichen Molecülen auf 250—280° oder mit essigsaurem Ammoniak auf 260°, so enthält das Innere der Röhre eine blättrig-krystallinische Masse, die vorwiegend aus α-Toluylsäureamid besteht (Bernthsen). Reimer [1]) beobachtete die Bildung geringer Mengen Phenylessigsäureamid (1 pct.) neben Benzylcyanid bei der Einwirkung von Cyankalium auf Benzylchlorid. Aus Methylen-di-phenylacetamid (§. 2224) entsteht es in theoretischer Menge bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Braunstein (E. Hepp).

Das Phenylacetamid stellt lange, weisse, atlasglänzende Blätter oder dünne Tafeln dar, die bei 155—156° schmelzen und zwischen 181° und 184° unzersetzt sieden (Weddige), in Wasser und Aether wenig, in Alkohol und Benzol leichter löslich sind.

Kocht man eine wässrige Lösung von Phenylacetamid mit Quecksilberoxyd, so löst sich letzteres auf, und beim Erkalten scheiden sich feine Nadeln einer bei 208° schmelzenden Quecksilberverbindung aus (Reimer).

Complicirtere Amide der Phenylessigsäure (vergl. §. 2047). 2224.

Methylen-di-phenylacetamid [2]): $C_{17}H_{18}N_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.CONH \\ C_6H_5.CH_2.CONH \end{matrix}\right\} CH_2$.

Ein Gemisch von einem Theil Methylal (1 Mol.) und drei Theilen Benzylcyanid (2 Mol.) wird zuerst mit einem Gemenge von gleichen Vol. Eisessig und conc. Schwefelsäure, später mit conc. Schwefelsäure allein unter stetem Umschütteln erwärmt und nach zwei- bis dreistündigem Stehen in Wasser gegossen. Das weisse, krystallinische Pulver wird mit Ammoniak gewaschen und bildet aus Eisessig umkrystallisirt kleine, bei 205° schmelzende Nadeln. Der Körper destillirt zum grössten Theil ohne Zersetzung, in Wasser ist er beinahe unlöslich, sehr schwer löslich in Aether und in Ligroïn, leichter löst er sich in Schwefelkohlenstoff, in ziemlicher Menge in heissem Alkohol und heissem Eisessig.

Erhitzt man das Methylen-di-phenylacetamid mit Salzsäure oder mit alkoholischer Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr, so erhält man Phenylessigsäure. Verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) bleibt selbst beim Erhitzen ohne Einwirkung, auf Zusatz von Braunstein findet eine Gasentwicklung statt, und aus dem heissen Filtrat krystallisirt beim Erkalten Phenylacetamid aus in theoretischer Menge. Von conc. Schwefelsäure wird der Körper in der Kälte gelöst, beim Erhitzen unter Braunwerden aber vollständig zersetzt.

Aethyliden-di-phenylacetamid [3]): $C_{18}H_{20}N_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.CONH \\ C_6H_5.CH_2.CONH \end{matrix}\right\} CH.CH_3$.

---

[1]) Berl. Ber. (1880) **13**, 741.

[2]) E. Hepp, Berl. Ber. (1877) **10**, 1650 (vergl. §. 2048).

[3]) Bernthsen, Ann. Ch. (1877) **184**, 318.

Während reiner Aldehyd auf Phenylacetamid nicht einwirkt, verbinden sich die beiden Substanzen auf Zusatz von 2—3 Tropfen Salzsäure unter Erwärmung sofort; das Amid löst sich auf, und nach wenigen Momenten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei von Aethyliden-di-phenylacetamid (vergl. Aethyliden-di-benzamid §. 2048). Das Reactionsproduct wird durch Waschen mit Wasser, Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man erhält weisse, verfilzte, wollige Nadeln, die bei 227—228° schmelzen und in heissem Wasser und Aether wenig, in kochendem Alkohol etwas leichter löslich sind. Durch verdünnte Natronlauge wird das Aethyliden-di-phenylacetamid selbst bei halbstündigem Kochen nicht verändert, während es sich beim Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure unter Zusatz von wenig Alkohol spaltet in Aldehyd und Phenylessigäther.

Trichloräthyliden-di-phenylacetamid: $C_{18}H_{17}Cl_3N_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.CONH \\ C_6H_5.CH_2.CONH \end{matrix}\right\} CH.CCl_3$, entsteht nach E. Hepp [1]) auf analoge Weise aus Benzylcyanid und Chloral, wie das oben beschriebene Methylen-di-phenylacetamid aus Methylal. Es bildet kleine weisse Nadeln, die beim Erhitzen unzersetzt sublimiren, ohne vorher zu schmelzen, und die sich Lösungsmitteln gegenüber genau so wie das Methylen-di-phenylacetamid verhalten.

α-Di-phenylacetamido-propionsäure: $\left.\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.CONH \\ C_6H_5.CH_2.CONH \end{matrix}\right\} C {<}\begin{matrix} COOH \\ CH_3 \end{matrix}$ $= C_{19}H_{20}N_2O_4$, erhielt Böttinger [2]) bei der Einwirkung von Benzylcyanid auf in Schwefelsäure gelöste Brenztraubensäure. Die Eigenschaften dieser Substanz entsprechen völlig denen des aus Benzonitril und Brenztraubensäure erhaltenen Körpers. Die Substanz ist eine Säure und schmilzt bei 145°.

Phenylacetamid [3]): $C_6H_5.CH_2.CONH.C_6H_5$, wird durch längeres Kochen von Anilin mit Phenylessigsäure gewonnen. Es krystallisirt in glänzenden, platten Nadeln, welche bei 117° schmelzen. Durch Erhitzen mit Schwefel wird die Masse verkohlt.

2225. Phenacetursäure, Phenylacetyl-glycocoll: $C_{10}H_{11}NO_3 = C_6H_5.CH_2.CO.NH.CH_2.COOH$. Wie die Benzoësäure im Organismus in Benzoylglycocoll (Hippursäure §. 2060) übergeführt wird, so die Phenylessigsäure in das entsprechende Glycocollderivat, das Phenylacetyl-glycocoll, oder wie E. Salkowski und H. Salkowski [4]) den Körper nennen, in die Phenacetursäure. Phenylessigsäure wurde in Mengen von 1,5 bis 2 grm, zum grössten Theil an Natron gebunden, täglich einem Hunde mit der Nahrung verabreicht und der eingedampfte Harn entweder direct oder nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Aether extrahirt. Die nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltenen Rückstände wurden alsdann mit Kalkmilch und Wasser erwärmt, der überschüssige Kalk durch Kohlensäure entfernt, das Filtrat mit Kohle behandelt und zur Krystallisation eingedampft. Aus dem Kalksalz wird die

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1651.
[2]) Ibid. (1881) **14**, 1600.
[3]) A. W. Hofmann, Berl. Ber. (1880) **13**, 1225.
[4]) Berl. Ber. (1879) **12**, 653.

Säure durch Salzsäure abgeschieden und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Eigenschaften. Die Phenacetursäure gleicht in ihrem Habitus der Hippursäure; sie krystallisirt aus Wasser in dünnen, dicht aufeinander liegenden Blättern, bei langsamer Ausscheidung in derben, anscheinend rechtwinkligen Prismen. Sie ist in Wasser schwer löslich, jedoch leichter als Hippursäure, leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in reinem Aether. Schmp. 143°.

Salze. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Das Silbersalz: $C_{10}H_{10}NO_3Ag$, ist ein fast unlöslicher, amorpher, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag. Das Kalksalz besitzt etwa dieselbe Löslichkeit wie das der Hippursäure. Das Kupfersalz bildet einen blauen, krystallinischen, ziemlich schwer löslichen Niederschlag.

Phenyläthenylverbindungen (vergl. §. 2070). 2226.

Phenylacetothiamid (Thio-α-toluylamid): $C_6H_5.CH_2.CSNH_2$. Die Entstehung dieses Körpers wurde zuerst von Colombo und Spica [1]) bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzylcyanid beobachtet. Bernthsen [2]) bemerkte beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Benzylcyanid auch nach längerem Stehen derselben keine Veränderung. Setzt man dagegen eine kleine Menge alkoholisches oder wässriges Ammoniak zu, so färbt sich die Flüssigkeit unter reichlicher Absorption von Schwefelwasserstoff hellroth, und es bildet sich das Thiamid der α-Toluylsäure neben nicht unbeträchtlichen Mengen von α-Toluylsäureamid (§. 2223). Durch ein detaillirtes Studium der Umsetzungen des Phenylacetothiamids und des früher bereits abgehandelten Benzothiamids (§. 2074) bewies Bernthsen, dass bei der Addition von Schwefelwasserstoff an die Nitrile einbasischer Säuren thatsächlich die Amide der Thiosäuren entstehen.

Darstellung: Durch ein Gemisch von 200 grm Benzylcyanid mit 500 grm Alkohol und 45 grm alkoholischer Ammoniaklösung wird mehrere Tage lang ein Strom von Schwefelwasserstoff geleitet, und die Flüssigkeit unter Luftabschluss einige Wochen sich selbst überlassen. Wird alsdann auf die Hälfte eingedampft, so scheiden sich Krystalle des Phenylacetothiamids aus, deren Menge sich vermehren lässt, wenn man die Mutterlaugen abermals mit Schwefelwasserstoff behandelt. Versetzt man das Rohproduct, statt einzudampfen, mit viel Wasser, so fällt Phenylacetothiamid nebst unangegriffenem Benzylcyanid aus, während Schwefelammonium und beträchtliche Mengen von α-Toluylsäureamid in Lösung gehen (Bernthsen). Man kann auch und wohl vortheilhafter durch gelindes Erwärmen von Phenylacetamid mit fünffach Schwefelphosphor das Phenylacetothiamid gewinnen (Bernthsen [3]).

[1]) Gazz. chim. ital. (1875) **5**, 124. Berl. Ber. (1875) **8**, 821 Corr.
[2]) Berl. Ber. (1875) **8**, 691, 1319; (1876) **9**, 429; (1878) **11**, 1241 Ref. Ann. Ch. (1877) **184**, 290, 321; (1878) **192**, 1; (1879) **197**, 341.
[3]) Berl. Ber. (1878) **11**, 504.

Eigenschaften. Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Phenylacetothiamid stellt prismatisch oder tafelförmig ausgebildete Krystalle des rhombischen Systems dar, die oft bis 2½ cm gross werden. Dasselbe ist in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme leicht löslich, auch in Wasser ist es nicht völlig unlöslich, sondern krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in langen, flachen Nadeln. Es schmilzt bei 97,5—98° (Bernthsen).

Zersetzungen und Umwandlungen: Erhitzt man das Phenylacetothiamid längere Zeit auf 120° oder kocht man es mit Wasser, so zerfällt es in Schwefelwasserstoff und Benzylcyanid. Verdünnte Salzsäure zersetzt das Thiamid schon langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff und Phenylessigsäure, während Kalilauge neben Schwefelwasserstoff Benzylcyanid liefert. Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid oder Bleiacetat entziehen dem Phenylacetothiamid gleichfalls Schwefelwasserstoff unter Bildung von Schwefelquecksilber resp. Schwefelblei und Benzylcyanid (Bernthsen).

Colombo und Spica fanden bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die alkoholische Lösung von Phenylacetothiamid als Reactionsproduct Phenyläthylamin; Spica beobachtete später, dass bei dieser Reaction neben Mono- auch Di-phenyläthylamin entsteht (§. 1991).

Lässt man auf die alkoholische Lösung von Phenylacetothiamid Natriumamalgam und Essigsäure einwirken (Zink und Salzsäure als Quelle für nascenten Wasserstoff anzuwenden verbietet sich nach Bernthsen[1]), da die Salzsäure das in Alkohol gelöste Thiamid in Phenylessigäther verwandelt), so bilden sich kleine Mengen von Phenyläthylamin (§. 1991) neben einem widrig riechenden gelben Oel und einem bei 107,5—108° schmelzenden Körper. Letzterer krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform in perlmutterglänzenden Täfelchen von der Zusammensetzung: $C_{24}H_{27}NS_2$; vielleicht:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.CH_2 & >S \\ C_6H_5.CH_2.C(NH_2) & \\ C_6H_5.CH_2.CH_2 & >S \end{matrix}.$$

Wenn Jod und Phenylacetothiamid in heisser alkoholischer Lösung zu gleichen Molecülen aufeinander einwirken, so entsteht vorzugsweise eine aus ätherischer Lösung in gut ausgebildeten, anscheinend rhombischen Kryställchen erhaltbare Substanz, die bei 41—42° schmilzt, bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig zu sein scheint und die Formel: $C_{16}H_{14}N_2S$, besitzt; vielleicht:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.C{=\!=}N \\ \quad >S \,| \\ C_6H_5.CH_2.C{=\!=}N \end{matrix}.$$

Diese Substanz wird von Zink und Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung reducirt, wobei möglicher Weise der Körper:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.CH_2.N \\ | \\ C_6H_5.CH_2.CH_2.N \end{matrix}$$

(vergl. Thiobenzamid §. 2074) entsteht.

Ammoniak verwandelt das Phenylacetothiamid in Phenylacetamimid. Hat die Luft zur Reactionsflüssigkeit freien Zutritt, so bildet sich alsdann das

[1]) Ann. Ch. (1877) 184, 301, 310.

unterschwefligsaure Salz des Phenyläthenyl-amimids, eine bei 197° schmelzende Substanz, deren Auftreten als Nebenproduct bei der Darstellung des Phenylacetothiamids von Bernthsen zuerst beobachtet wurde. Bringt man eine alkoholische Lösung von Phenylacetothiamid mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Ammoniak unter Luftabschluss zusammen, so bildet sich die Schwefelwasserstoff-Verbindung des Phenylacet-amimids, dessen salzsaures Salz entsteht, wenn man gleichzeitig mit Ammoniak als Entschweflungsmittel Quecksilberchlorid auf das Phenylacetothiamid einwirken lässt. Gemischte alkoholische Lösungen von Phenylacetothiamid und Anilin liefern sehr geringe Mengen unreinen Phenylaceto-phenylamimids, welcher Körper reichlicher durch Erhitzen des Thiamids mit salzsaurem Anilin erhalten wird, während salzsaures p-Toluidin unter gleichen Verhältnissen zu Phenylaceto-p-tolylamimid führt.

Jodmethyl und Jodäthyl vereinigen sich schon unter 100° mit Phenylacetothiamid zu dem jodwasserstoffsauren Salz des Phenyläthenylimidothiomethyl- resp. -äthyläthers.

Gleiche Molecüle von Benzaldehyd und Phenylacetothiamid vereinigen sich bei 3- bis 4stündigem Erhitzen unter Wasseraustritt zu einem gelbrothen, nicht krystallisirenden Oel.

Phenyläthenyl-imido-thiomethyläther[1]): $C_6H_5.CH_2.C\lessgtr^{NH}_{SCH_3}$. 2227.
Das jodwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht unter spontaner Erwärmung und Verflüssigung der Masse, wenn man Jodmethyl auf Phenylacetothiamid einwirken lässt. Durch Waschen mit trockenem Aether von unangegriffenem Phenylacetothiamid gereinigt, schmilzt das Jodhydrat bei 138—139°.

Das Platinchlorid-Doppelsalz: $(C_6H_5.CH_2.C\lessgtr^{NH}_{SCH_3}.HCl)_2.PtCl_4$, bildet gelbe Blättchen, die ausfallen, wenn man der rasch mit überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber versetzten Lösung des Jodids nach dem Filtriren sofort Platinchlorid zusetzt (Bernthsen).

Phenyläthenyl-imido-thioäthyläther[2]): $C_6H_5.CH_2.C\lessgtr^{N}_{S.C_2H_5}$.
Lässt man Jodäthyl oder Bromäthyl bei 100° auf Phenylacetothiamid einwirken, so addiren sich beide Substanzen unter Bildung des jodwasserstoffsauren Salzes: $C_6H_5.CH_2.C\lessgtr^{N}_{S.C_2H_5.HJ}$, resp. bromwasserstoffsauren Salzes. Diese Verbindungen sind sehr zersetzlich; sie lösen sich in Wasser sehr leicht, auch in Alkohol leicht, in Aether sind sie unlöslich. Beim Waschen mit Aether wird das Jodid fast weiss, nimmt aber beim Trocknen gleich wieder dunkle Färbung an. Es krystallisirt aus 30° warmem Wasser unter theilweiser Zersetzung in gelbbraunen Prismen, deren Schmp. zwischen 115—116° liegt, die indess schon vorher erweichen.

---

[1]) Ann. Ch. (1878) **192**, 56.
[2]) Ibid. (1878) **192**, 56; (1879) **197**, 343 (§. 2077).

Das Platinchlorid-Doppelsalz: $(C_{10}H_{14}NSCl)_2.PtCl_4$, bildet, auf eine analoge Art dargestellt, wie das entsprechende Salz der Methylverbindung gelbe Blätter, die schon unter 130° schmelzen. Durch Natronlauge wird aus den frisch bereiteten Lösungen von Chlorid, Jodid oder Bromid ein Oel abgeschieden, das ungemein zersetzlich ist. Langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erwärmen, auch der ätherischen Lösung, spaltet sich Mercaptan ab; es hinterbleibt Bencylcyanid (Bernthsen):

$$C_6H_5.CH_2.C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown SC_2H_5\end{matrix} = C_6H_5.CH_2.CN + C_2H_5.SH.$$

2228. Phenyläthenyl-amidobenzolsulfhydrat [1]): $C_{14}H_{11}NS = C_6H_5.CH_2.C\begin{matrix}\diagup N \\ \diagdown S\end{matrix}\!\!>C_6H_4$. Diese Substanz kann nicht analog dem nächst niederen Homologon, dem Benzenyl-amidobenzolsulfhydrat (§. 2078), durch Einwirkung von Schwefel auf Phenylacet-anilid erhalten werden, wohl aber bildet sie sich leicht durch Einwirkung von Phenylacetylchlorid auf Amidophenylmercaptan oder dessen Chlorhydrat. Man lässt das directe Product der Behandlung von Phenylessigsäure mit Phosphorpentachlorid, von welchem das Phosphoroxychlorid durch Erwärmen entfernt worden ist, etwa eine Stunde lang mit salzsaurem Amidophenylmercaptan digeriren und destillirt das Reactionsproduct. Es geht eine braune, allmählich krystallinisch erstarrende Flüssigkeit über, die grösstentheils aus dem salzsauren Salz des Phenyläthenyl-amidobenzolsulfhydrats besteht, das beim Umkrystallisiren aus reiner Salzsäure sich in sternförmig gruppirten, hellgelben, feinen Nadeln ausscheidet. Beim Liegen an der Luft verliert das salzsaure Salz, langsam bei gewöhnlicher, schneller bei höherer Temperatur, Salzsäure. Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit einem Alkali, so scheidet sich die Base als eine ölige Flüssigkeit von aromatischem Geruche aus, welche in Wasser unlöslich ist, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Schmilzt man das salzsaure Salz der Base mit Alkali, so werden Amidophenylmercaptan und Phenylessigsäure zurückgebildet.

Das Platinchlorid-Doppelsalz: $2(C_{14}H_{11}NS.HCl).PtCl_4 + 5H_2O$, wird beim Vermischen concentrirter Lösungen von salzsaurem Salz und Platinchlorid erhalten und krystallisirt in gelben Nadeln.

2229. Phenylacet-imido-amid, Phenyläthenyl-amimid [2]): $C_6H_5.CH_2.C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$. In dem Phenylaceto-thiamid wird beim Behandeln mit Ammoniak der Schwefel durch den Imidrest ersetzt; hat die Luft bei dieser Reaction Zutritt, so entsteht das unterschwefligsaure, ist die Luft ausgeschlossen, das schwefelwasserstoffsaure Salz des Phenylacet-imido-amids. Lässt man gleichzeitig mit Ammoniak Quecksilberchlorid als Entschweflungsmittel auf Phenylaceto-thiamid einwirken, so entsteht neben Salmiak und Quecksilbersulfid ebenfalls Phenylacetamimid, wohl nach einer der folgenden zwei Gleichungen:

---

[1]) A. W. Hofmann, Berl. Ber. (1880) **13**, 1225, 1235.

[2]) Bernthsen, Ann. Ch. (1877) **184**, 340 (§. 2081).

$$C_6H_5.CH_2.CS.NH_2 + HgCl_2 + 2NH_3 = C_6H_5.CH_2.C{\lt}^{NH}_{NH_2.HCl} + HgS + NH_4Cl.$$

$$C_6H_5.CH_2.CS.NH_2 + Hg{\lt}^{Cl}_{NH_2} = C_6H_5.CH_2.C{\lt}^{NH}_{NH_2.HCl} + HgS.$$

Durch Alkalien wird die freie Base aus ihren Salzen abgeschieden und muss der Einwirkung des Alkalis möglichst rasch entzogen werden, da sie sonst unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt wird. Man erwärmt also z. B. das feste unterschwefligsaure Salz des Amimids mit concentrirtester Kalilauge; kühlt man nach gänzlichem Verflüssigen und kurzem Schütteln schnell mit kaltem Wasser ab, so erstarrt das oben aufschwimmende Oel zu einer strahlig krystallinischen Masse, die sich weder aus Wasser, noch aus Aether oder Alkohol umkrystallisiren lässt, wohl aber aus wasserfreiem Benzol. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt die Base in kleinen, weissen Nadeln, die bei 116—117°,5 schmelzen, in Aether wenig, in Alkohol leicht, auch in Wasser und verdünnter Kalilauge ziemlich leicht löslich sind. Das Phenylacetamimid ist eine starke Base, die Kohlensäure aus der Luft anzieht und sich in Salzsäure unter Wärmeentwicklung löst. Sie kann nicht ohne Zersetzung sublimirt werden. Die Salze zeigen, dass die Base einsäurig ist wie das Acediamin (Aethenylamimid). In Lösungen ist die freie Base sehr unbeständig, in trockenem Zustand kann man sie unzersetzt aufbewahren.

Salze. Das Chlorhydrat ist ein dicker, farbloser Syrup, welcher der Luft ausgesetzt nach einigen Wochen zu einem Kuchen durchsichtiger Prismen erstarrt, die sich unter dem Exsiccator in ein Harz umwandeln. Das Chlorhydrat zieht Wasser aus der Luft an und ist mit diesem wie mit Alkohol in jedem Verhältniss mischbar; mit Wasser anhaltend gekocht liefert es Phenylacetamid. Aether fällt es aus der alkoholischen Lösung als dickes Oel. Das Platinchloriddoppelsalz: $(C_8H_{10}N_2, HCl)_2.PtCl_4$, krystallisirt in bis 1,5 cm langen Täfelchen von symmetrischer, länglich sechseckiger Form und ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich. Das Nitrat scheidet sich aus wässriger Lösung in dünnen gestreiften Blättern oder aneinander gereihten Nadeln ab. Es ist nicht zerfliesslich. Das saure Sulfat: $C_8H_{10}N_2.H_2SO_4$, ist eine strahlig krystallinische Masse, zerfliesslich an feuchter Luft, leicht löslich in Alkohol. Das unterschwefligsaure Salz: $(C_8H_{10}N_2)_2.S_2O_3H_2$, bildet sich beim Stehen einer ammoniakalischen Lösung von reinem Thiamid an der Luft. Eine Lösung von 30 grm Benzylcyanid in 45 grm Alkohol und 15 grm Ammoniakwasser (spec. Gew. 0,900) setzt in 4 Tagen farblose, durchsichtige Krystalle (3,75 grm) dieser als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Phenylacetoamido-imids wichtigen Verbindung ab. In Aether und kaltem Alkohol ist das Salz sehr wenig, auch in heissem Alkohol und kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser dagegen leicht löslich. Aus Wasser oder heissem verdünntem Alkohol krystallisirt das Salz in monoklinen Prismen oder Nadeln, die sich in feuchtem Zustand schwach röthlich färben und durch Wasser selbst bei mehrtägigem Kochen nicht verändert werden. Bei 150—155° beginnt sich die Substanz dunkler zu färben und etwas zu zersetzen, bei 197—198° schmilzt sie unter Aufschäumen zu einer schwarzen Harzmasse. Mit essigsaurem Blei setzt sich das Salz in unterschwefligsaures Blei und essigsaures Phenylacetoamido-imid um.

Essigsaures Phenylacetamimid: $C_8H_{10}N_2.C_2H_4O_2$, ist luftbeständig und krystallisirt aus Alkohol, in dem es ebenso wie in Wasser leicht löslich ist, in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether als krystallinischer Niederschlag gefällt. Auf 160° erhitzt beginnt es sich röthlich zu färben und schmilzt bei 195°,5 anscheinend unter Zersetzung. Oxalsaure Salze. Das normale Oxalat: $(C_8H_{10}N_2)_2.C_2O_4H_2$, ist in Aether und kaltem oder heissem Alkohol wenig, in Wasser leichter löslich, es krystallisirt aus der wässrigen Lösung in weissen Prismen oder spitzen Nadeln, aus Alkohol zuweilen in scheinbar cubischen Kryställchen. Das saure Oxalat ist in Wasser und Alkohol leichter löslich und krystallisirt aus letzterem in weissen concentrischen Gruppen, die aus verfilzten Nadeln bestehen.

Phenylaceto-amido-phenylimid[1]): $C_6H_5.CH_2.C\langle{}^{N.C_6H_5}_{NH_2}$. Das unterschwefligsaure Salz dieser Base scheint sich nach wochenlangem Stehen aus einer alkoholischen Lösung von Phenylacetothiamid und Anilin abzuscheiden. Erhitzt man Phenylacetothiamid und salzsaures Anilin am Rückflusskühler, so lässt sich aus der wässrigen Lösung der zähen Reactionsmasse mit Ammoniak die entstandene Base als weissgelbe Masse ausfällen:

$$C_6H_5.CH_2.CSNH_2 + C_6H_5.NH_2.HCl = C_6H_5.CH_2.C\langle{}^{N.C_6H_5}_{NH_2.HCl} + H_2S.$$

Ebenso bildet sich das salzsaure Phenylaceto-amido-phenylimid (60 pct. der Theorie), wenn man Benzylcyanid einen Tag lang auf 220—240° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt:

$$C_6H_5.CH_2.CN + C_6H_5.CH_2.HCl = C_6H_5.CH_2.C\langle{}^{N.C_6H_5}_{NH_2.HCl}.$$

Ferner entsteht das Phenylaceto-amido-phenylimid, wenn gleichzeitig mit Anilin als Entschweflungsmittel Jod auf das Phenylacetothiamid wirkt:

$$C_6H_5.CH_2.CSNH_2 + C_6H_5.NH_2 + J_2 = C_6H_5.CH_2.C\langle{}^{N.C_6H_5}_{NH_2.HJ} + HJ + S.$$

Das freie Phenylaceto-amido-phenylimid ist in Alkohol und Aether ausserordentlich leicht, in Wasser sehr wenig löslich. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nädelchen, zersetzt sich aber beim Kochen seiner verdünnten alkoholischen Lösung in Anilin und Phenylacetamid. Es sublimirt bei sehr vorsichtigem Erhitzen zum grossen Theil unzersetzt und bildet dann lange Nadeln, ein anderer Theil zerfällt in Anilin und Benzylcyanid. Der Schmp. der krystallisirten Substanz liegt zwischen 128—134°, die sublimirte Substanz schmolz bei 128—129°.

Die Salze zeigen wenig Neigung zur Krystallisation. Das salzsaure Salz bildet Oeltropfen, die unter dem Exsiccator allmählich zu einem spröden Harz erstarren. Das Acetat ist ein dicker, nicht hygroskopischer Syrup, der in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich ist. Das Nitrat wurde einmal in undeutlichen Krystallen erhalten, sonst als Syrup. Das Oxalat ist in Wasser und besonders in Alkohol leicht löslich; Aether fällt aus der alkoholischen Lösung erstarrende Oeltropfen. Es bildet krystallinische, weisse, nicht zerfliessliche Krusten.

---

[1]) Bernthsen, Ann. Ch. (1877) **184**, 342 (§. 2081).

Phenylaceto-amido-p-tolylimid[1]: $C_6H_5.CH_2.C\begin{cases}=N[4]\\-NH_2\end{cases}$ mit $\left.\begin{matrix}CH_3[1]\\N[4]\end{matrix}\right\} C_6H_4$. Entsteht nach den beim Phenylaceto-amido-phenylimid beschriebenen Reactionen und wird dargestellt durch sechsstündiges Erhitzen gleicher Molecüle Benzylcyanid und p-Toluidin-chlorhydrat auf 220°.

Das Phenylaceto-amido-p-tolylimid ist ausgezeichnet durch seine Krystallisationsfähigkeit, welche sich auch auf die Salze überträgt. Schmp. 118—119°. In Alkohol und Aether ist es ausserordentlich löslich und krystallisirt daraus in schief abgeschnittenen dicken Prismen oder länglichen, anscheinend triklinen Tafeln.

Salze. Das salzsaure Salz krystallisirt beim Erkalten der wässrigen Lösung in kleinen, rundlichen, unvollkommenen Kryställchen von weisser Farbe, die in Wasser wenig, in Alkohol, besonders in der Wärme leicht löslich sind; aus der Lösung fällt Aether das Salz als erstarrendes Oel. Das salzsaure Platinchlorid-Doppelsalz: $(C_{15}H_{16}.N_2.HCl)_2.PtCl_4$, bildet kleine, gelbe, concentrisch gruppirte Prismen oder Nadeln, es ist wenig löslich in Wasser und Aether, leichter löslich in Alkohol, besonders in der Wärme. Das Nitrat fällt aus heisser Lösung zunächst in Oeltropfen, von welchen aus dann grosse, bis zu 1,5 cm lange Nadeln von weisser Farbe anschiessen, während die Tropfen selbst erstarren. In Alkohol leicht löslich, durch Aether nicht fällbar, in reinem Aether wenig löslich. Das Acetat bleibt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung als Syrup zurück, der nach mehreren Tagen krystallinisch erstarrt. Das saure Oxalat bildet beim Krystallisiren aus der alkoholischen Lösung kleine Nädelchen; es ist in Aether schwer, in Wasser wenig, in heissem Alkohol leicht löslich.

2230. Phenylacetonitril, Benzylcyanid: $C_6H_5.CH_2.CN$. Das Benzylcyanid findet sich in der Natur und zwar nach A. W. Hofmann[2]) sowohl in dem Oel, welches Kraut, Blüthen und Samen der Kapuzinerkresse (Tropaeolum majus) bei der Destillation mit Wasserdampf liefern, als auch in dem Oel der Gartenkresse (Lepidium sativum). Entdeckt wurde das Benzylcyanid von Cannizzaro[3]), der es durch Einwirkung von Cyankalium auf Benzylchlorid gewann, ohne indessen über die Eigenschaften mehr anzugeben, als dass es bei der Behandlung mit Kalilauge in α-Toluylsäure übergeht. Radziszewski[4]) stellte aus dem nach Cannizzaro bereiteten rohen Benzylcyanid durch Destillation mit Wasserdampf und mehrfache Rectification das Cyanid rein dar. Als Nebenproducte bei der Darstellung des Benzylcyanides aus Benzylchlorid und Cyankalium fand Reimer kleine Mengen von Phenylacetamid (§. 2223), Frankland und Tompkins[5]) Tribenzylamin (§. 1972). Barbaglia[6]) beobachtete

---

[1]) Bernthsen, Ann. Ch. (1877) **184**, 346 (§. 2081).
[2]) Berl. Ber. (1874) **7**, 518, 1293.
[3]) Ann. Ch. (1855) **96**, 246; (1861) **119**, 253.
[4]) Berl. Ber. (1870) **3**, 198.
[5]) J. chem. soc. (1880) **37**, 567.
[6]) Berl. Ber. (1872) **5**, 270.

die Bildung von Benzylcyanid beim Erhitzen von benzylsulfosaurem Kalium (§. 1968) mit Cyankalium. Eine Reihe von Bildungsweisen des Phenylacetonitrils aus Phenylacetothiamid constatirte Bernthsen. Phenylacetonitril entsteht aus Phenylacetothiamid (§. 2226) beim Erhitzen für sich auf 120°, beim Kochen mit Wasser, bei der Einwirkung von Kalilauge, von Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid oder Bleiacetat. Ferner zerfällt nach Bernthsen Phenylaceto-amido-phenylimid (§. 2229) bei vorsichtigem Erhitzen partiell in Anilin und Benzylcyanid, Phenyläthenyl-imido-thioäthyläther in Benzylcyanid und Mercaptan.

Eigenschaften. Das Phenylacetonitril ist eine wasserhelle Flüssigkeit von schwachem, aber charakteristischem Geruch. Es siedet ohne Zersetzung bei 229° und hat bei 8° das spec. Gew. 1,0155.

Umwandlungen. Durch nascirenden Wasserstoff wird nach Bernthsen das Benzylcyanid in Phenyläthylamin (§. 1991) umgewandelt. Spica zeigte, dass neben Monophenyläthylamin bei diesem Reductionsvorgang auch Di- und Triphenyläthylamin sich bilden. Beim Erhitzen mit Wasser auf 250—280° oder mit essigsaurem Ammonium auf 200° nimmt das Benzylcyanid ein Molecül Wasser auf und geht in Phenylacetamid über (Bernthsen). Durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Kalilauge entsteht aus Phenylacetonitril unter Ammoniakentwicklung phenylessigsaures Kalium (Cannizzaro). Glatter verseift sich das Benzylcyanid durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure (Radziszewski) oder durch Erhitzen mit englischer Schwefelsäure (Thomas Maxwell). Erhitzt man Benzylcyanid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat, so geht es in Phenylacetamid über (Weddige). Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung verwandelt das Phenylacetonitril in Phenylacetothiamid (Colombo und Spica; Bernthsen).

Benzylcyanid und Methylal, resp. Chloral liefern bei der Einwirkung von Schwefelsäure Methylen-di-phenylacetamid (§. 2224), resp. Trichloräthyliden-diphenylacetamid (E. Hepp). Verwendet man bei dieser Reaction statt eines Aldehydes die Brenztraubensäure, so entsteht ein offenbar analoges Condensationsproduct von der Formel: $C_{19}H_{20}N_2O_4$ (Böttinger, §. 2224). Beim Erhitzen von Benzylcyanid mit salzsaurem Anilin, resp. salzsaurem p-Toluidin bildet sich salzsaures Phenylaceto-amido-phenylimid (§. 2229), resp. salzsaures Phenylaceto-amido-p-tolylimid (Bernthsen).

Lässt man Brom bei 120—130° auf Benzylcyanid einwirken, so entstehen nach Reimer zwei Substanzen, erstens: $C_8H_7NBr_2 = C_6H_5.CHBr.C\begin{smallmatrix}\diagup NH \\ \diagdown Br\end{smallmatrix}$, Phenylbromacet-imidbromid und zweitens als Hauptproduct Phenylbromacetonitril: $C_6H_5.CHBr.CN$. Erhitzt man letzteres auf 160—180°, dann bildet sich unter intramolecularer Condensation das im Anschluss an die Di-phenylmaleïnsäure abzuhandelnde Dicyanstilben, welches man auch direct aus Benzylcyanid erhält, im Falle die Einwirkung des Broms bei 150—160° stattfindet. Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) verwandelt das Phenylacetonitril

in das Nitril der p-Nitrophenylessigsäure (§. 2236) (Radziszewski, Czumpelick, Gabriel), während Benzonitril bekanntlich beim Nitriren m-Nitrobenzonitril (§. 2121) ergibt.

Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Phenylacetonitril entdeckten Frankland und Tompkins neben einer sauerstoffhaltigen, von ihnen als Benzacin bezeichneten Substanz einen mit dem Benzylcyanid procentisch gleich zusammengesetzten Körper, den sie als Cyanbenzin betrachten, und der im Anschluss an das Benzylcyanid abgehandelt werden wird.

2231. Cyanbenzin: nC_8H_7N. Das wahrscheinlich dem Kyaphenin entsprechende Cyanbenzin bildet sich, wenn gleiche Theile Zinkäthyl (30 grm) und Phenylacetonitril (30 grm) in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben zusammengegeben werden. Die freiwillig unter Erwärmung und Gasentwicklung eintretende Reaction wird durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser gemässigt und schliesslich durch Erhitzen im Oelbad auf 130° zu Ende geführt. Aus dem alkoholischen Extract des Reactionsproductes setzt sich allmählich eine geringe Menge einer krystallinischen Substanz ab, die sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in zwei verschiedene Körper spalten lässt, in das Cyanbenzin und das Benzacin. Ersteres bildet Büschel von seidenartigen, bei 170—171° schmelzenden Nadeln und besitzt dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Phenylacetonitril. Da nun, wie Frankland und Evans [1]) zeigten, bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzonitril (§. 2083) Kyaphenin (§. 2085) entsteht, so nehmen Frankland und Tompkins [2]) an, dass das Cyanbenzin zu dem Phenylacetonitril in demselben Verhältniss steht, wie das Kyaphenin zum Benzonitril.

Das Cyanbenzin ist wenig löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser, aber leicht löslich in Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Da es mit Säuren Salze zu bilden scheint, z. B. mit Salzsäure eine gummöse Masse, in der wohl das salzsaure Cyanbenzin vorliegt, so wird sich mit Hülfe dieser Eigenschaft wohl auch das Moleculargewicht des Cyanbenzins ermitteln und feststellen lassen, ob sein Molecül durch Condensation dreier Molecüle Phenylacetonitril entstanden ist.

Benzacin: $C_{32}H_{27}N_3O$, krystallisirt aus den alkoholischen Mutterlaugen des Cyanbenzins. Es bildet ausgebildete, anscheinend rhomboëdrische Krystalle, die bei 150° schmelzen.

2232. Substitutionsproducte der Phenylessigsäure.

Bei der Phenylessigsäure sind zwei Klassen von Substitutionsproducten zu unterscheiden, einmal diejenigen, bei denen eines oder beide Wasserstoffatome an dem mittelständigen Kohlenstoffatom der Seitenkette substituirt sind, dann diejenigen, bei denen Substitution der Wasserstoffatome des Benzolrestes der Phenylessigsäure stattgefunden hat. Nur die der zweiten Klasse

---

[1]) J. chem. soc. (1880) 37, 563.

[2]) Ibid. (1880) 37, 566.

angehörigen Verbindungen werden im Anschluss an die Phenylessigsäure zu besprechen sein, die der ersten Klasse werden, wie bereits mehrfach erwähnt (§§. 2018 III, IV, 2202), dem in diesem Werk eingehaltenen System gemäss in späteren Kapiteln abgehandelt und zwar im Anschluss an die entsprechenden Sauerstoffverbindungen, die Phenylglycolsäure oder Mandelsäure und die Phenylglyoxylsäure.

In Betreff der Zahl, Isomerie und Bezeichnung der im Benzolrest substituirten Phenylessigsäuren gelten die in den einleitenden Bemerkungen zu den substituirten Benzoësäuren (§. 2086) gemachten Angaben. Die Theorie deutet die Existenz von je drei isomeren Modificationen eines Monosubstitutionsproductes an, allein noch von keinem sind alle drei Modificationen bekannt geworden, die Meta-Substitutionsproducte fehlen. Ausser ziemlich vielen monosubstituirten Phenylessigsäuren kennt man noch einige disubstituirte, während trisubstituirte bis jetzt nicht beschrieben worden sind.

Bildungsweisen.

Es sind fast ausschliesslich zwei Bildungsweisen, nach denen man die im Benzolrest monosubstituirten Phenylessigsäuren erhalten hat, erstens durch directe Substitution der Phenylessigsäure, zweitens aus den substituirten Benzylcyaniden.

Bei der directen Substitution verhält sich die Phenylessigsäure analog wie z. B. Toluol, indem vorzugsweise Paraverbindungen, daneben Orthoverbindungen entstehen. Die Phenylessigsäure zeigt also in dieser Hinsicht ein von der Benzoësäure (§. 2087), aus welcher sich bei directer Substitution wesentlich Glieder der Metareihe bilden, ganz charakteristisch verschiedenes Verhalten.

Nach der zweiten Bildungsweise sind gleichfalls hauptsächlich para- und orthosubstituirte Phenylessigsäuren gewonnen worden, indem aus den para- und orthosubstituirten Toluolen durch die entsprechenden Benzylchloride oder Benzylbromide die substituirten Benzylcyanide dargestellt wurden, welche durch Verseifen die substituirten Phenylessigsäuren ergaben.

Von disubstituirten Phenylessigsäuren sind, wie es scheint, besonders leicht die Para-ortho-verbindungen darstellbar.

Was die Eigenschaften der bis jetzt bekannten monosubstituirten Phenylessigsäuren betrifft, so scheinen wie bei den substituirten Benzoësäuren auch bei den substituirten Phenylessigsäuren die Orthoverbindungen leichter löslich zu sein und durchgängig einen niedrigeren Schmelzpunkt zu besitzen als die entsprechenden Paraverbindungen.

Halogenderivate der Phenylessigsäure.

2233. p-Chlorphenylessigsäure, p-Chlor-α-toluylsäure: $C_6H_4 \begin{cases} [1]CH_2.COOH \\ [4]Cl \end{cases}$.

Die Entstehung dieser Säure beobachtete bereits Neuhof[1]), indem er das aus

[1]) Ann. Ch. (1868) **147**, 347. Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 654.

p-Chlorbenzylchlorid (§. 1982) gewonnene, offenbar unreine Nitril mit Kalilauge verseifte. Er kam so zu einer Säure, von der er angiebt, dass sie bei 60° schmilzt. Eine bei 68° schmelzende Säure, die bei der Einwirkung von trocknem Chlor im Sonnenlicht auf Phenylessigsäure entstand und von Radziszewski[1]) als p-Chlorphenylessigsäure bezeichnet wurde, war etwas reiner als das Präparat von Neuhof. Von reinem p-Toluidin ausgehend, das in p-Chlortoluol, p-Chlorbenzylbromid (§. 1983) und p-Chlorbenzylcyanid übergeführt wurde, gewannen Jackson und Field[2]) durch Verseifen des Cyanides die reine, bei 103,5—104° schmelzende p-Chlor-α-toluylsäure. Die Angaben von Jackson und Field beschränken sich auf die Schmelzpunkte des Cyanids und der Säure, während Neuhof die bei 60° schmelzende, von ihm für p-Chlorphenylessigsäure gehaltene Substanz, einige Salze und das Amid derselben genauer beschreibt.

Salze. Silbersalz: $(C_8H_6ClO_2)Ag$, in Wasser sehr wenig löslich. Calciumsalz: $(C_8H_6ClO_2.)_2Ca + H_2O$. Baryumsalz: $(C_8H_6ClO_2)_2Ba$.

p-Chlorphenylacetamid: C_8H_8NClO, krystallisirt aus Alkohol in grossen, weissen, tafelförmigen Krystallen, die bei 175° schmelzen.

p-Chlorphenylacetonitril, p-Chlorbenzylcyanid: C_8H_6ClN, Schmp. 29°,9 (?).

2234. o-Bromphenylessigsäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2COOH\\ [2]Br\end{matrix}\right.$. Dass bei der directen Einwirkung von Brom in der Kälte neben der hauptsächlich entstehenden p-Bromphenylessigsäure eine isomere, bei 99° schmelzende Säure sich bildet, beobachtete bereits Radziszewski[3]), der jedoch keine der beiden Säuren in reinem Zustand unter Händen hatte. Bedson[4]) behandelte die in Wasser suspendirte Phenylessigsäure nach der von Barth und Weselsky vorgeschlagenen Methode bei Gegenwart von Quecksilberoxyd mit der berechneten, in kleinen Portionen zugesetzten Menge Brom:

$$\begin{matrix}C_6H_5.CH_2.COOH\\ C_6H_5.CH_2.COOH\end{matrix} + HgO + 2Br_2 = \begin{matrix}C_6H_4Br.CH_2.COOH\\ C_6H_4Br.CH_2.COOH\end{matrix} + HgBr_2 + H_2O.$$

Nach Beendigung der Reaction fällt man das Quecksilber mit Natron und scheidet aus dem Filtrat vom Quecksilberoxyd mit Salzsäure die gebromten Säuren aus. Bei dem Umkrystallisiren aus Alkohol behält man die leichter lösliche o-Bromphenylessigsäure in den Mutterlaugen. Mit Hülfe des leicht löslichen Baryumsalzes der o-Säure lässt sie sich frei von p-Säure gewinnen, deren Baryumsalz schwerer löslich ist. Die auf diesem Wege gewonnene Säure ist identisch mit der von Jackson und White[5]) aus o-Brombenzylcyanid dargestellten o-Bromphenylessigsäure.

---

[1]) Berl. Ber. (1869) **2**, 208.
[2]) Ibid. (1878) **11**, 905.
[3]) Ibid. (1869) **2**, 208.
[4]) J. chem. soc. (1880) **37**, 95.
[5]) Berl. Ber. (1880) **13**, 1219.

Eigenschaften. Die o-Bromphenylessigsäure krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in langen, glänzenden, platten Nadeln, die bei 103—104° schmelzen (Jackson und White geben den Schmp. auf 102,5—103° an); aus Eisessig in monoklinen Krystallen. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird die o-Bromphenylessigsäure in o-Brombenzoësäure (§. 2099) verwandelt (Bedson).

Salze. Das Calciumsalz ist sehr löslich und krystallisirt in strahligen, wasserfreien Nadeln. Das Baryumsalz ist ein Firniss (Jackson und White).

o-Brombenzylcyanid, o-Bromphenylacetonitril wurde von Jackson und White durch Behandeln des in reinem Zustande bei 30° schmelzenden o-Brombenzylbromids (§. 1983) mit Cyankalium als dunkelgefärbtes Oel erhalten, welches in einer Kältemischung nicht erstarrte.

p-Bromphenylessigsäure[1]: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2COOH\\ [4]Br\end{matrix}\right.$. Behandelt man Phenylessigsäure direct oder unter Wasser bei Gegenwart von Quecksilberoxyd mit der für die Entstehung der Monobromsäure berechneten Menge Brom, so bildet sich, wie bereits bei der o-Bromphenylessigsäure erwähnt wurde, als Hauptproduct p-Bromphenylessigsäure, die sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht frei von Orthosäure gewinnen lässt. Jackson und Lowery stellten die p-Bromphenylessigsäure durch Verseifen des p-Bromphenylacetonitrils mit conc. Salzsäure bei 100° dar.

Eigenschaften. Die p-Bromphenylessigsäure bildet aus heissem Wasser umkrystallisirt lange, flache, der Benzoësäure ähnliche Nadeln, die bei 114—115° schmelzen, sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser lösen, sowie sehr leicht löslich sind in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure wird sie in p-Brombenzoësäure (§. 2101) umgewandelt.

Salze: Kohlensäure wird durch die p-Bromphenylessigsäure sehr langsam aus ihren Salzen entwickelt. Das Ammoniumsalz bildet lange, weisse, etwas gebogene Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Das Silbersalz: $C_8H_6BrO_2Ag$, ist selbst in siedendem Wasser fast unlöslich, aber leicht löslich in verdünnter Salpetersäure. Das Calciumsalz krystallisirt aus Wasser in Warzen, die unter dem Mikroskop das Aussehen einer Kastanienhülse zeigen. Das Baryumsalz bildet leicht lösliche, undeutliche Krystallmassen. Das Ammoniumsalz liefert mit Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydul- und Bleisalzen weisse Niederschläge, von denen der letztere in siedendem Wasser etwas löslich ist und sich aus dieser Lösung in kleinen, krystallinischen Flocken ausscheidet. Eisenoxydsalze geben einen gelben Niederschlag, während Thonerde-, Chromoxyd-, Zinkoxyd-, Cobaltoxydul-, Nickeloxydul- und Magnesiasalze keinen Niederschlag hervorbringen.

p-Brombenzylcyanid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2CN\\ [4]Br\end{matrix}\right.$. Dieser Körper wurde von Jackson und Lowery durch Kochen des p-Brombenzylbromids (§. 1983) mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium erhalten. Aus seiner alkoholischen Lösung mit

[1]) Radziszewski, Berl. Ber. (1869) **2**, 208. Jackson und Lowery, Berl. Ber. (1877) **10**, 1209. Bedson, J. chem. soc. (1880) **37**, 94.

Wasser gefällt bildet es ein allmählich zu Krystallen erstarrendes Oel. Die anfangs gelben, durch Umkrystallisiren aus Alkohol weiss gewordenen Krystalle sind entweder abgestumpfte, leichter Spaltung fähige Quadratoctaëder, ganz ähnlich dem Ferrocyankalium, oder Zwillingskrystalle. Sie riechen stark und unangenehm, schmelzen bei 46° und sind in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Durch heisse Salzsäure oder alkoholisches Kaliumhydrat werden sie in p-Bromphenylessigsäure verwandelt.

Dibromphenylessigsäure: $C_6H_3Br_2.CH_2.COOH$, bildet sich nach Bedson [1]), wenn gepulverte rohe Monobromphenylessigsäure mit der berechneten Menge Brom monatelang der Wirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wurde.

p-Jodphenylessigsäure, p-Jod-α-toluylsäure [2]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.COOH\\ [4]J\end{matrix}\right.$, 2235.
entsteht aus dem p-Jodbenzylcyanid (§. 1984) durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100°. Durch Krystallisation aus kochendem Wasser gereinigt, bildet die p-Jodphenylessigsäure schmale, weisse, zugespitzte Platten, die bei 135° schmelzen und bei etwas höherer Temperatur in verzweigten Nadeln sublimiren. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohl, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwer löslich in kaltem Wasser. Durch Kaliumdichromat und verdünnte Schwefelsäure wird die p-Jodphenylessigsäure zu p-Jodbenzoësäure (§. 2114) oxydirt.

Salze. In wässrigem Ammoniak löst sich die p-Jodphenylessigsäure zwar auf, aber das Ammonsalz zersetzt sich selbst beim Verdunsten der Lösung im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur. Das Silbersalz: $C_8H_6JO_2Ag$, bildet einen weissen Niederschlag, der in kochendem Wasser wenig löslich ist und aus dieser Lösung in glänzenden Platten auskrystallisirt. Es ist leicht löslich in verdünnter Salpetersäure und durch Hitze etwas zersetzbar. Das Baryumsalz: $(C_8H_6JO_2)_2Ba + H_2O$, krystallisirt in leicht löslichen, kleinen, weissen Nadeln. Das Calciumsalz bildet leicht lösliche, verzweigte Nadeln. Die Lösung der Säure in wässrigem Ammoniak gab mit Kupfersulfat einen bläulich grünen Niederschlag, mit Bleiacetat, Hydrargyronitrat, Aluminiumchlorid eine weisse, mit Ferrichlorid eine gelblich braune, mit salpetersaurem Nickel eine grüne Fällung.

p-Jodphenylacetonitril, p-Jodbenzylcyanid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CN\\ [4]J\end{matrix}\right.$. Diese Substanz wurde aus p-Jodbenzylbromid (§. 1983) mit Cyankalium erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet das Cyanid weisse, perlmutterglänzende Platten, die einen charakteristischen Geruch besitzen, bei 50°,5 schmelzen, in Wasser unlöslich und in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht löslich sind. Beim Erhitzen mit Salzsäure geht das p-Jodphenylacetonitril in die p-Jodphenylessigsäure über.

Nitrophenylessigsäuren. Die Phenylessigsäure oder α-Toluylsäure 2236. verhält sich gegen Salpetersäure anders als die Benzoësäure. Während aus letzterer und dem Benzaldehyd vorzugsweise Metaverbindungen entstehen,

[1]) J. chem. soc. (1880) **37**, 96.
[2]) Mabery und Jackson, Berl. Ber. (1878) **11**, 55.

substituirt Salpetersäure bei der Phenylessigsäure ein in Para- oder in Ortho-Stellung zu der Seitenkette befindliches Wasserstoffatom, es wird neben p-Nitro- auch o-Nitrophenylessigsäure erhalten, die m-Nitrophenylessigsäure ist bis jetzt nicht bekannt geworden. In unreinem Zustande wurden p- und o-Nitrophenylessigsäure zuerst von Radziszewski beschrieben, Bedson stellte die beiden Säuren in reinem Zustand dar, Thomas Maxwell zeigte, wie man mittelst der Methyläther die Para-Säure isoliren kann.

Aus Maxwell's Untersuchungen geht hervor, dass ähnlich wie bei den Nitrobenzoësäuren (§ 2123) sowohl die freien Nitrophenylessigsäuren als auch ihre Aether zusammen krystallisiren und dass diese Gemenge bestimmte Schmelzpunkte besitzen, was wesentlich die Darstellung der reinen Säuren erschwerte.

o-Nitrophenylessigsäure, o-Nitro-α-toluylsäure[1]: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.COOH\\ [2]NO_2\end{matrix}\right.$.

Krystallisirt man das Nitrirungsproduct der Phenylessigsäure aus Alkohol um, so bleibt in den alkoholischen Mutterlaugen eine unreine o-Nitrophenylessigsäure zurück, die schon bei 112—117° schmilzt. Ein ähnliches Product erhält man aus dem leichter löslichen Baryumsalz der rohen o-Nitrosäure mit Salzsäure. Durch wiederholtes Lösen der rohen o-Nitrophenylessigsäure in Aethyl- oder Methylalkohol und langsames Verdunsten scheiden sich dicke, gut ausgebildete, bei 137—138° schmelzende monokline Krystalle ab. In Wasser ist die o-Säure wenig löslich, sie krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, glänzenden Nadeln und bei längerem Stehen in kleinen durchsichtigen Krystallen. Durch Oxydation mit einer Lösung von Kaliumpermanganat geht sie in o-Nitrobenzoësäure (§. 2117) (Schmp. 141—142°) über (Bedson), die in Anthranilsäure und Salicylsäure übergeführt wurde (Pirogoff), durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in das Oxindol, das innere Condensationsproduct der in freiem Zustande bis jetzt nicht bekannten o-Amidophenylessigsäure (Baeyer).

Salze. Das Baryumsalz: $(C_8H_6NO_4)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in weissen schimmernden Blättchen, welche leichter in Wasser löslich sind als das Baryumsalz der p-Säure. Es zersetzt sich bei 100—110°. Eine wässrige Lösung des Baryumsalzes giebt mit Bleiacetatlösung keine unmittelbare Fällung, beim Stehen scheidet sich das Bleisalz in Büscheln feiner Nadeln ab. Silbernitrat und Ferrichlorid geben Reactionen, die denen ähnlich sind, die das weiter unten beschriebene Baryumsalz der p-Säure zeigt.

p-Nitrophenylessigsäure, p-Nitro-α-toluylsäure[2]: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.COOH\\ [4]NO_2\end{matrix}\right.$.

Die von Radziszewski unter diesem Namen beschriebene, bei 114° schmelzende Substanz war offenbar stark verunreinigt, die reine p-Nitrophenylessigsäure

---

[1]) Radziszewski, Berl. Ber. (1869) **2**, 209; (1870) **3**, 648. Pirogoff, Berl. Ber. (1872) **5**, 332 Corr. Bedson, J. chem. soc. (1880) **37**, 92.

[2]) Radziszewski, Berl. Ber. (1869) **2**, 209; (1870) **3**, 198. Bedson, Berl. Ber. (1880) **13**, 574 Corr. J. chem. soc. (1880) **37**, 90. Thomas Maxwell, Berl. Ber. (1879) **12**, 1764. Gabriel, Berl. Ber. (1881) **14**, 2341.

schmilzt nach den übereinstimmenden Angaben von Bedson und Thomas Maxwell bei 150—151°, resp. 151,5—152°. Sie ist löslich in heissem Wasser, aus dem sie beim Erkalten in langen, gelblich weissen, spröden Nadeln krystallisirt. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Darstellung. Bedson schlägt vor, aus dem Baryumsalz der p-Nitrophenylessigsäure, welches weniger löslich ist als das o-nitrophenylessigsaure Baryum, die Säure abzuscheiden und dieselbe wiederholt aus einer heissen Mischung von Alkohol und Wasser umzukrystallisiren. Maxwell benutzte zur Gewinnung reiner p-Nitrophenylessigsäure den Methyläther. 20 grm Phenylessigsäure werden in 200 grm rauchende Salpetersäure eingetragen, nach Beendigung der heftigen Reaction wird die Flüssigkeit in die vierfache Menge kalten Wassers gegossen, eingeengt und das zuerst auskrystallisirte, bei 114° schmelzende Säuregemisch, in drei Vol. Methylalkohol gelöst, mit Salzsäuregas behandelt. Aus dem anfangs ölförmigen Gemisch der beiden Methyläther scheidet sich der feste p-Nitrophenylessigsäure-methyläther in 2—3 cm langen Nadeln ab. Zur Verseifung wird der Aether in kleinen Portionen in kochendes Wasser eingetragen und tropfenweise Natronlauge bis zum Verschwinden des Oeles zugefügt. Gabriel hält folgende Methode für bequemer: Man erhitzt das p-Nitrophenylacetonitril mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure einige Stunden auf 100° im geschlossenen Rohr. Nach dem Erkalten bildet sich eine reichliche Abscheidung von p-Nitrophenylessigsäure.

Oxydirt man p-Nitrophenylessigsäure mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure, so geht sie in p-Nitrobenzoësäure (§. 2122) über. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert sie die p-Amidophenylessigsäure (§. 2241).

Salze und Aether. Die Alkalisalze sind sehr leicht in Wasser löslich. Das Natriumsalz: $C_8H_6NO_4Na + 2H_2O$, aus bei 114° schmelzender, roher Säure dargestellt, krystallisirt in schwach gelben, quadratischen Tafeln (Radziszewski). Das Baryumsalz: $(C_8H_6NO_4)_2Ba$, bildet nach Maxwell wasserfreie, kleine, gelbe Nadeln, nach Bedson sechsseitige Platten mit $7H_2O$, lufttrocken mit $2H_2O$, die an der Luft undurchsichtig werden. Das Silbersalz: $C_8H_6NO_4Ag$, ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, fast farblosen Nadeln (Maxwell). Das Bleisalz wird aus der verdünnten Lösung des Baryumsalzes durch Bleiacetat niedergeschlagen und ist in heissem Wasser etwas löslich (Bedson), es krystallisirt in Warzen (Radziszewski). Das Zinksalz: $(C_8H_6NO_4)_2Zn + H_2O$, krystallisirt in dicken Nadeln (Maxwell). Die mit Ammoniak gesättigte Lösung der Säure giebt mit Kupfersalzen einen grünen Niederschlag, mit Quecksilberoxydul- und Oxydsalzen weisse Fällungen (Radziszewski).

Der Methyläther: $C_8H_6(NO_2)O_2.CH_3$, krystallisirt aus Alkohol in gelblich weissen, bei 54° schmelzenden Platten (Bedson). Er ist sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser; er wird besonders schön aus viel heissem Ligroïn erhalten (Maxwell). Der Aethyläther: $C_8H_6(NO_2)O_2.C_2H_5$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dünnen glänzenden Lamellen (Bedson), aus heissem Ligroïn in dünnen Blättchen, oder bei langsamem Verdunsten in breiten, dünnen Platten, die bei 65,5—66° schmelzen. Beide Aether geben mit alkoholischer Kalilösung eine violette Färbung (Maxwell). Der Aethyläther wurde nicht nur aus der p-Nitrophenylessigsäure, sondern auch durch

Behandeln des Phenylessigsäure-äthyläthers mit rauchender Salpetersäure erhalten (Radziszewski).

p-Nitrophenylacetamid: $C_6H_4 \begin{cases} [1]CH_2.CO.NH_2 \\ [4]NO_2 \end{cases}$, entsteht nach Gabriel[1]), wenn man eine Lösung von p-Nitrophenylacetonitril in 10 Vol. concentrirter Schwefelsäure einige Zeit auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten in Wasser giesst. Die aus heissem Wasser umkrystallisirte Fällung liefert lange, bei 191° bis 192° schmelzende Prismen des reinen Amids. Um das Amid in die Säure überzuführen, kocht man es mit rauchender Salzsäure so lange am Rückflusskühler, bis eine Probe sich beim Uebersättigen mit Ammoniak völlig löst.

p-Nitrophenylacetonitril, p-Nitrobenzylcyanid[2]) $C_6H_4 \begin{cases} [1]CH_2.CN \\ [4]NO_2 \end{cases}$, bildet sich, wenn man Benzylcyanid in concentrirte Salpetersäure einträgt. Aus Alkohol krystallisirt der Körper nach Radziszewski in glänzenden, bei 114° schmelzenden, tafelförmigen Blättchen, nach Gabriel in derben, farblosen, bei 116° schmelzenden Nadeln. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure verwandelt sich das Nitril in das entsprechende Amid, mit der 10fachen Menge concentrirter Salzsäure bereits nach 20 Minuten langem Kochen in die p-Nitrophenylessigsäure (Gabriel). Mit alkoholischer Kali- oder Natronlösung färbt sich das Cyanid intensiv roth, welche Färbung durch Säuren in eine grüne verwandelt wird. Beim Behandeln mit Zink oder Zinn und Salzsäure geht das p-Nitrobenzylcyanid in p-Amidophenylacetonitril über; mit Natriumamalgam in absolutem Alkohol reducirt, entsteht eine blaugefärbte Lösung, aus der sich auf Zusatz von Salzsäure und Wasser ein voluminöser grüner Körper abscheidet (Czumpelik).

2237. o-p-Dinitro-phenylessigsäure: $C_6H_3 \begin{cases} [1]CH_2.COOH \\ [2]NO_2 \\ [4]NO_2 \end{cases}$. Nach Radziszewski[3]) bildet sich diese Säure beim Behandeln von p-Nitrophenylessigsäure mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure. Gabriel und Rud. Meyer[4]) schlagen zur Darstellung folgendes Verfahren vor. Man trägt 50 grm Phenylessigsäure in 300 grm rothe, rauchende Salpetersäure in kleinen Portionen unter Abkühlung ein und fügt alsdann, ohne weiter abzukühlen, 300 grm concentrirte Schwefelsäure unter Umschütteln in dünnem Strahle zu. Nach etwa 10 Minuten kühlt man die Lösung und giesst sie in das zehnfache Volum kalten Wassers.

Die o-p-Dinitrophenylessigsäure krystallisirt aus Wasser in dünnen, concentrisch gruppirten, bei 160° schmelzenden Nadeln. Beim Erhitzen für sich zerfällt sie glatt in Kohlensäure und o-p-Dinitrotoluol (Schmp. 71°, entsteht sowohl aus o-Nitrotoluol als aus p-Nitrotoluol beim Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure[5]), was für ihre Constitution beweisend ist. Die wässrigen Lösungen des Kalium- und Natriumsalzes dieser Säure geben schon bei ge-

---

[1]) Berl. Ber. (1881) 14, 2342.

[2]) Radziszewski, ibid. (1870) 3, 198. Czumpelik, ibid. (1870) 3, 472. Gabriel, ibid. (1881) 14, 2342; (1882) 15, 834.

[3]) Ibid. (1869) 2, 210; (1870) 3, 648.

[4]) Ibid. (1881) 14, 823.

[5]) Jahresb. 1874, 379.

wöhnlicher Temperatur und augenblicklich beim Kochen o-p-Dinitrotoluol (Radziszewski):

$$C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2.COOK\\ [2]NO_2\\ [4]NO_2\end{cases} + H_2O = C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [2]NO_2\\ [4]NO_2\end{cases} + CO_3HK.$$

Wie bei dem o-p-Dinitrotoluol und der im Anschluss an die Hydrozimmtsäure abgehandelten o-p-Dinitro-hydrozimmtsäure (§. 2266) wird durch Schwefelammonium nur die in Parastellung befindliche Nitrogruppe reducirt, so dass sich o-Nitro-p-amido-phenylessigsäure bildet. Zinn und Salzsäure dagegen reduciren beide Nitrogruppen; unter Wasseraustritt und intramolecularer Condensation entsteht p-Amido-oxindol (Gabriel und Rud. Meyer). Durch Chromsäure wird die Dinitrophenylessigsäure zu β-Dinitrobenzoësäure (§. 2126) oxydirt (Lipps und G. Schultze[1]).

Der Aethyläther bildet sich bereits beim Kochen der Dinitrosäure mit Alkohol, er schmilzt bei 35°, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löslich und scheidet sich aus letzterem in langen, farblosen Nadeln ab.

Bromnitrophenylessigsäuren. 2238.

Beim Nitriren der p-Bromphenylessigsäure constatirte bereits Radziszewski[2]) die Entstehung einer Mononitrosäure. Bedson[3]) untersuchte das Nitrirungsproduct genauer und es gelang ihm, drei Mononitrobromphenylessigsäuren zu isoliren. Von der in der Hauptmenge gebildeten Säure wies er nach, dass es die p-Brom-m-nitro-phenylessigsäure ist, die beiden anderen unterscheidet er als α- und β-Bromnitrophenylessigsäuren. Eine oder beide sind vielleicht Abkömmlinge der o-Bromphenylessigsäure, die beim Bromiren der Phenylessigsäure immer neben der p-Bromphenylessigsäure auftritt.

p-Brom-m-nitrophenylessigsäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2.COOH\\ [3]NO_2\\ [4]Br\end{cases}$, ist wie die α-Bromnitrophenylessigsäure schwer löslich in kaltem Wasser und lässt sich durch die Schwerlöslichkeit ihres Baryumsalzes von der letzteren trennen. Sie krystallisirt aus heissen, wässrigen Lösungen in kleinen, flachen, grüngelben, bei 113—114° schmelzenden Nadeln. Während die Säure in kaltem Wasser fast unlöslich ist, löst sie sich leicht in Alkohol und Aether. Die Einwirkung von Natriumamalgam führte zu keinem glatten Resultat, durch Zinn und Salzsäure wurde die entsprechende Amidosäure erhalten.

Beweisend für die oben gegebene Constitutionsformel der p-Brom-m-nitrophenylessigsäure ist ihr Uebergang in p-Brom-m-nitrobenzoësäure (§. 2131) bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Salze und Aether. Das Baryumsalz: $(C_8H_5BrNO_4)_2Ba + H_2O$, bildet gelbe Platten oder concentrisch gruppirte Nadeln. Es ist in Wasser löslich, aber

[1]) Privatmittheilung.
[2]) Berl. Ber. (1869) **2**, 208.
[3]) Ibid. (1877) **10**, 530. J. chem. soc. (1880) **37**, 97.

schwieriger als das Baryumsalz der α-Bromnitrophenylessigsäure. Eine verdünnte Lösung des Baryumsalzes giebt mit Silbernitrat einen dicken, weissen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag, mit Kupferacetat einen hellblauen, mit Bleiacetat einen weissen Niederschlag, welcher letztere sich in siedendem Wasser löst.

Der Methyläther bildet gelblich weisse, bei 40—41° schmelzende Nadeln. Der Aethyläther ist als ölige Flüssigkeit erhalten worden.

α-Bromnitrophenylessigsäure: $C_6H_3\begin{cases}CH_2.COOH\\NO_2\\Br\end{cases}$, krystallisirt aus Wasser in gelblich weissen, verästelten Nadeln, die bei 167—169° schmelzen, sich leicht in Alkohol und Aether, sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser lösen und in einer Mischung von Alkohol und Wasser weniger löslich sind als die vorher beschriebene isomere Säure. Die entsprechende Amidosäure (Schmp. 167°) wurde durch Reduction der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure erhalten, während die Einwirkung von Natriumamalgam wenig befriedigende Resultate ergab. Bei der Oxydation tritt vollständige Zerstörung der Substanz ein.

Salze und Aether. Das Baryumsalz: $(C_8H_5BrNO_4)_2Ba + 4H_2O$, bildet gelbe, durchsichtige, zu concentrischen Gruppen vereinigte Nadeln. Es ist löslich in heissem, weniger löslich in kaltem Wasser, aber löslicher als das Baryumsalz der p-Brom-m-nitrophenylessigsäure. Die wässrigen Lösungen des Baryumsalzes geben mit Silbernitrat und Bleiacetatlösung ähnliche Reactionen wie die des Baryumsalzes der p-Brom-m-nitrosäure. Kupferacetat erzeugt einen grünen Niederschlag.

β-Bromnitrophenylessigsäure. Diese bei 162° schmelzende Säure wurde in durchsichtigen gelben Prismen durch Extraction der von der Nitrirung der Bromphenylessigsäure gebliebenen Mutterlaugen mit Chloroform erhalten und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Durch Reduction geht sie in eine bei 186° schmelzende Bromamidophenylessigsäure über.

2239. Amidophenylessigsäuren. Von den drei der Theorie nach möglichen Amidophenylessigsäuren ist die der p-Nitrophenylessigsäure entsprechende p-Amidophenylessigsäure bekannt geworden. Versucht man aus der o-Nitrophenylessigsäure die o-Amidophenylessigsäure darzustellen, so findet ein intramolecularer Condensationsact statt, wie er häufig bei o-Amidoverbindungen beobachtet wurde, es tritt unter Wasserabspaltung innere Amidbildung ein (§. 2202). Dieses innere Amid ist, wie Baeyer zuerst experimentell nachgewiesen hat, das Oxindol. Aus dem Oxindol die freie o-Amidophenylessigsäure darzustellen ist bis jetzt nicht gelungen, wohl aber hat man aus dem Acetyloxindol die o-Acetylamidophenylessigsäure, wenn auch nur in unreinem Zustand, gewonnen, dieselbe wird im Anschluss an das Oxindol abgehandelt werden.

Diamidophenylessigsäuren kennt man noch keine, die bekannte Dinitrophenylessigsäure liefert bei durchgreifender Reduction, offenbar weil eine ihrer Nitrogruppen sich in Orthostellung zu der kohlenstoffhaltigen Seitenkette befindet, Amido-oxindol.

Oxindol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CO\\ [2]NH-\end{matrix}\right.$. Das Oxindol wurde von Baeyer und Knop [1]) bei der Reduction des Isatins, resp. des Dioxindols entdeckt, zweier Substanzen, welche im Anschluss an die Phenylglyoxylsäure, resp. Mandelsäure oder Phenylglycolsäure abgehandelt werden: 2240.

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.CO\\ [2]NH-\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH.OH.CO\\ [2]NH-\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CO\\ [2]NH-\end{matrix}\right.$$

Isatin Dioxindol Oxindol.

Ferner fand Baeyer [2]), dass man bei der Reduction der rohen Mononitrophenylessigsäuren neben p-Amidophenylessigsäure auch Oxindol, offenbar aus der o-Nitrophenylessigsäure, erhält. Bedson [3]) zeigte, dass reine o-Nitrophenylessigsäure bei der Reduction Oxindol liefert. Nach Suida [4]) bildet sich das Oxindol bei der Reduction der o-Acetylamido-mandelsäure oder Acetylhydrindinsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor oder mit Natriumamalgam, sowie beim Erhitzen der o-Acetylamidophenyl-essigsäure und des Acetyl-oxindols mit Natronlauge oder Salzsäure.

Darstellung. 1. Aus Isatin. Man behandelt Isatin unter Wasser mit Natriumamalgam und führt es in das Natriumsalz des Dioxindols über. Hierauf verdünnt man, um Verharzung zu vermeiden, die Lauge so weit, dass auf einen Theil Isatin 100 Theile Wasser kommen und säuert mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure schwach an. Die Flüssigkeit wird in kochendes Wasser gestellt und unter Erhaltung der schwach sauren Reaction allmählich Natriumamalgam eingetragen, bis die Farbe der Lösung auch beim Alkalischwerden hellgelb bleibt. Nach genauem Neutralisiren mit Soda dampft man ein, bis sich an der Oberfläche Oeltropfen zeigen, worauf das Oxindol nach 24stündigem Stehen in langen, hellgelben, das Licht stark brechenden Nadeln auskrystallisirt. 2. Aus Phenylessigsäure. Um die Phenylessigsäure zu nitriren, trägt man dieselbe in kleinen Portionen (20 bis 30 grm) in die 10fache Menge erwärmter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 möglichst schnell ein, giesst das Reactionsproduct in viel Wasser und verjagt unter Zusatz von Wasser den grössten Theil der Salpetersäure auf dem Wasserbad. Das beim Erkalten auskrystallisirende Gemisch von Ortho- und Para-nitrophenylessigsäure wird hierauf mit Zinn und conc. Salzsäure unter Abkühlung reducirt, aus der verdünnten Lösung das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat mit überschüssiger Kreide gekocht. Durch wiederholtes Extrahiren mit Aether erhält man das Oxindol in weissen verfilzten Nadeln, während p-amidophenylessigsaures Calcium in der wässrigen Lösung bleibt. Die Ausbeute beträgt den dritten Theil der angewandten Phenylessigsäure [5]).

Eigenschaften. Das Oxindol wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein gewonnen in langen, farblosen Nadeln oder federartigen

---

[1]) Ann. Ch. (1866) **140**, 1.
[2]) Berl. Ber. (1878) **11**, 583.
[3]) J. chem. soc. (1880) **37**, 93. Berl. Ber. (1880) **13**, 574 Corr.
[4]) Berl. Ber. (1878) **11**, 586.
[5]) Ibid. (1878) **11**, 583.

Gruppen. Die Krystalle schmelzen bei 120° zu einer Flüssigkeit, die bei 110° wieder erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen destillirt die Substanz in kleinen Mengen ohne Zersetzung als farbloses, oder schwach röthlich gefärbtes Oel, das beim Erkalten sogleich krystallinisch erstarrt. In heissem Wasser schmilzt es leicht, so dass sich eine heiss gesättigte wässrige Lösung beim Erkalten zunächst durch Ausscheidung von Oeltröpfchen trübt und dann Krystalle liefert. In Alkohol und Aether löst es sich und krystallisirt daraus in Nadeln. Alkoholisches Ammoniak giebt mit Oxindol nicht die für das Dioxindol charakteristische violette Färbung; feuchtes Oxindolsilber giebt beim Erhitzen auf 70—80° kein Bittermandelöl, wie Dioxindolsilber. Nach langem Kochen wird mit Ammoniak versetzte Silbernitratlösung durch Oxindollösung unter Bildung eines Silberspiegels reducirt (Baeyer und Knop).

Lässt man Phosporpentachlorid auf Oxindol einwirken, so entsteht Chloroxindolchlorid (Baeyer). Dieser Oxindolabkömmling wird im Anschluss an die Mandelsäure abgehandelt. Destillirt man Oxindol über Zinkstaub, so tritt Indol auf (Baeyer). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht Oxindol in Acetyloxindol über (Suida). Durch salpetrige Säure wird die Nitrosogruppe in das Oxindol eingeführt (Baeyer und Knop), wahrscheinlich an Stelle eines Wasserstoffatoms der CH_2-Gruppe (Baeyer), wesshalb auch dieser Körper als Abkömmling der Mandelsäure beschrieben wird.

Brom führt je nach den Versuchsbedingungen das Oxindol in Monobrom- oder Tribromoxindol über (Baeyer und Knop). Nitro-oxindol erhält man durch Eintragen von Salpeter in die Auflösung von Oxindol in concentrirter Schwefelsäure (Baeyer).

Salze. Oxindolsilber: C_8H_6AgNO, entsteht als voluminöser, flockiger, weisser Niederschlag, der beim Stehen körnig wird, wenn man eine kalt gesättigte Lösung von Oxindol und Silbernitrat vorsichtig mit Ammoniak versetzt. Mit Kali giebt Oxindol eine gut krystallisirende Verbindung, mit Kalk-, Baryt-, Kupfersalzen und basisch essigsaurem Blei Niederschläge (Baeyer und Knop).

Salzsaures Oxindol: $C_8H_7NO.HCl$, krystallisirt aus einer Lösung von Oxindol in gleichen Theilen Salzsäure und Wasser beim Erkalten in zu Gruppen vereinigten Spiessen, die in Wasser leicht löslich sind (Baeyer und Knop).

o-Acetylamido-phenylessigsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.COOH\\ [2]NH.C_2H_3O\end{cases}$, ist sehr wahrscheinlich der grauweisse Niederschlag, den man erhält, wenn man Acetyloxindol in kalter verdünnter Natronlauge löst und sofort mit Schwefelsäure ansäuert. Nimmt man mit Aether auf und lässt die ätherische Lösung verdunsten, so bleibt eine zähflüssige Masse zurück, die rasch in undeutlichen Krystallen erstarrt. Durch Lösen in kohlensaurem Ammonium, Filtriren, Ansäuern mit Schwefelsäure, Extrahiren mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung, erhält man so eine farblose, krystallinische Masse, die zur weiteren Reinigung noch mehrmals mit Chloroform gewaschen werden muss.

Die auf diese Art gereinigte, bei 142° unter Braunfärbung schmelzende

Substanz gab zwar bei der Elementaranalyse keine genau auf o-Acetylamido-phenylessigsäure stimmenden Zahlen, aber ausser ihrer Entstehungsweise spricht der entschieden saure Charakter der Substanz, sowie ihr Uebergang in Oxindol beim Erhitzen mit kohlensaurem Baryum, oder mit Natronlauge, oder mit Salzsäure dafür, dass sie o-Acetylamido-phenylessigsäure ist. Sie liefert mit Blei-, Kupfer- und Silbersalzen Niederschläge (Suida).

Acetyloxindol: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CO \\ [2]N.C_2H_3O\end{matrix}\right.$, bereitete Suida[1]) durch 5—6-stündiges Erhitzen von Oxindol mit einem kleinen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid auf die Siedetemperatur des letzteren. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Brei, der von langen, prismatischen Krystallen durchsetzt ist. Durch Erhitzen mit Alkohol beseitigt man das überschüssige Essigsäureanhydrid und erhält nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser das Acetyloxindol in farblosen, langen Nadeln.

Das Acetyloxindol sintert bei 116° zusammen und schmilzt bei 126°. Es löst sich in kaltem Wasser und Ligroïn schwer, leichter in Aether und heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Es löst sich ferner in kalter Natronlauge, und beim sofortigen Ansäuern mit Schwefelsäure fällt o-Acetylamido-phenylessigsäure aus. Durch Erhitzen mit Natronlauge oder mit Salzsäure geht es in Oxindol über.

Monobrom-oxindol: C_8H_6BrNO, scheidet sich auf Zusatz von Bromwasser zu einer kalten, gesättigten Lösung von Oxindol in weissen, federförmigen Krystallen aus, die beim Trocknen einen Stich ins Graue bekommen. Sie sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, schmelzen bei 170° zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt, ohne bei weiterem Erhitzen zu sublimiren. In Kalilauge gelöst, werden sie durch Salzsäure unverändert gefällt (Baeyer und Knop).

Tribrom-oxindol: $C_8H_4Br_3NO + 2H_2O$, entsteht beim Eintragen von Brom in eine wässrige Lösung des Oxindols und Entfernen des überschüssigen Broms durch Erwärmen. Es krystallisirt in federförmigen Krystallen von schmutzig blass violetter Farbe, die unlöslich in Wasser sind. Aus seiner Lösung in Kalilauge wird es durch Salzsäure unverändert gefällt. Bei 130° verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser, bei 155° beginnen sie sich zu bräunen und zersetzen sich, ohne zu schmelzen, bei 270° (Baeyer und Knop).

Nitro-oxindol: $C_8H_6(NO_2)NO$. Zur Darstellung dieser Verbindung schreibt Baeyer vor, 1 Th. Oxindol in 10 Th. conc. Schwefelsäure zu lösen und die berechnete Menge fein zerriebenen Salpeters in kleinen Portionen in die im Kältegemisch abgekühlte Flüssigkeit einzutragen. Giesst man die Flüssigkeit auf Eis, so scheidet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren aus Wasser in Form von gelben Nadeln oder körnigen Krystallen erhalten wird.

Der Schmelzpunkt des Nitro-oxindols ist nicht genau zu bestimmen; es fängt unter Bildung eines farblosen Sublimats bei 175° an sich zu zersetzen. In Alkohol

[1]) Berl. Ber. (1879) 12, 1327.

und ähnlichen Lösungsmitteln ist es in der Wärme ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in hellgelben Nadeln ab. In Alkalien löst es sich mit rothgelber Farbe (Baeyer [1]).

2241. p-Amidophenylessigsäure[2]: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.COOH\\ [4]NH_2\end{cases}$. Durch Reduction der p-Nitrophenylessigsäure mittelst Zinn und Salzsäure und Zerlegung des Zinndoppelsalzes erhielt Radziszewski aus nicht völlig reiner p-Nitrosäure (Schmp. 114°) eine in kaltem Wasser unlösliche, in warmem Wasser und Alkohol ziemlich lösliche Säure, die er als p-Amidophenylessigsäure beschrieb. Da die p-Nitrosäure nur durch o-Nitrosäure verunreinigt ist und letztere, wie Baeyer zeigte, bei der Reduction Oxindol giebt, so hat wohl Radziszewski bereits reine p-Amidophenylessigsäure unter Händen gehabt. Von reiner p-Nitrosäure (Schmp. 151°) ausgehend, gelangte Bedson zur reinen Amidosäure, die aus heisser wässriger Lösung in weissen, schimmernden Blättchen krystallisirt. Sie wird an der Luft braun und schmilzt bei 199—200° unter Zersetzung. Ersetzt man mit Schwefelsäure und salpetrigsaurem Kali und Kochen der Reactionsflüssigkeit die Amido- durch die Hydroxylgruppe, so erhält man p-Oxyphenylessigsäure (Schmp. 148°), eine Säure, die als homologe Oxybenzoësäure später abgehandelt wird (H. Salkowski).

Salze. Die Salzsäureverbindung bildet lange, weisse, zu Büscheln gruppirte Nadeln, die nicht ohne theilweise Zersetzung sublimirbar sind. Das neutrale Sulfat krystallisirt leicht in hexagonalen Tafeln. Das Silbersalz ist ein weisser, wenig beständiger Niederschlag. Das Kupfersalz ist grün und in Wasser völlig unlöslich (Radziszewski).

p-Amidophenylacetonitril, p-Amidobenzylcyanid[3]: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CN\\ [4]NH_2\end{cases}$. Diese Base wird durch Reduction einer alkoholischen Lösung von p-Nitrobenzylcyanid mit Zink und Salzsäure, Ausfällen mit Natronlauge und Extraction mit Aether erhalten. Man kann auch Zinn und Salzsäure anwenden und das Zinndoppelsalz mit Schwefelwasserstoff zerlegen. Die freie Base krystallisirt aus Aether in concentrisch gruppirten, schuppenförmigen Aggregaten (Czumpelik). Sie löst sich in heissem Wasser stärker als in kaltem und scheidet sich bei langsamem Erkalten in breiten Blättern ab, die bei 43,5—44°,5 schmelzen, sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer lösen (Gabriel).

Salze. Das salzsaure Salz: $C_7H_6(CN)NH_2.HCl$, ist in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisirt aus heissem Alkohol in tafelförmigen Krystallen. Platindoppelsalz: $[C_7H_6(CN)NH_2.HCl]_2.PtCl_4$.

Acetylirte p-Amidobenzylcyanide. Kocht man p-Amidobenzylcyanid 20 Minuten lang mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid und fügt das fünffache Vol. siedenden Wassers hinzu, so krystallisirt beim Erkalten die Diacetylverbindung aus, während sich die Monoacetylverbindung nach der Neutralisation

[1]) Berl. Ber. (1879) 12, 1313.
[2]) Radziszewski, Berl. Ber. (1869) 2, 209. Bedson, J. chem. soc. (1880) 37, 92. H. Salkowski, Berl. Ber. (1879) 12, 1438.
[3]) Czumpelik, Berl. Ber. (1870) 3, 474. Gabriel, ibid. (1882) 15, 835.

mit Alkali aus der essigsauren Mutterlauge abscheidet. Einerlei, welches der beiden acetylirten p-Amidobenzylcyanide man mit Salpetersäure behandelt, man erhält immer m-Nitro-p-acetamidobenzylcyanid (Gabriel).

p-Monoacetamido-benzylcyanid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CN\\ [4]NH(C_2H_3O)\end{cases}$, bildet aus Wasser umkrystallisirt feine, farblose, bei 95—97° schmelzende Nadeln. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

p-Diacetamido-benzylcyanid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CN\\ [4]N(C_2H_3O)_2\end{cases}$, krystallisirt in glatten, glasglänzenden, bei 152—153° schmelzenden Nadeln.

p-Amidooxindol: $\begin{cases}[1]CH_2.CO\\ [2]NH-\\ [4]NH_2\end{cases}$, erhielten Gabriel und Rud. Meyer[1] 2242 bei der Reduction der o-p-Dinitrophenylessigsäure mit Zinn und Salzsäure.

Die mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite farblose Lösung muss möglichst schnell eingedampft werden, weil durch die fortgesetzte Einwirkung der Hitze die Lösung immer dunkler wird und schliesslich Harze abscheidet. Man entfernt die Flamme, wenn Kryställchen auf der Oberfläche zu erscheinen beginnen, lässt erkalten, saugt den gelblichen Krystallbrei des Chlorhydrates ab, wäscht mit concentrirter Salzsäure aus und löst in Wasser. Auf Zusatz von Ammoniak scheiden sich bald kugelförmige, fasrige, farblose Krystalle ab, welche die Flüssigkeit zu einem Brei erstarren machen. Aus kochendem Wasser schiesst die Verbindung in glasglänzenden, langen Spiessen an, die durch den Sauerstoff der Luft leicht dunkel gefärbt werden.

Das p-Amidooxindol bildet mit Säuren krystallisirende Salze und löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Schwefelkohlenstoff und Benzol. Der Schmp. liegt gegen 200°, bereits weit vor dem eigentlichen Schmelzen wird die Substanz dunkel gefärbt. In überschüssiger Salzsäure mit Alkohol und Aether bis zur Lösung versetzt und mit Amylnitrit behandelt, entsteht das Chlorid des p-Diazonitroso-oxindols: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH(NO).CO\\ [2]NH-\\ [4]N_2.Cl\end{cases}$, welches im Anschluss an das Nitroso-oxindol bei der Mandelsäure abgehandelt wird.

Bromamidophenylessigsäuren[2]. 2243

Den drei §. 2238 abgehandelten Bromnitrophenylessigsäuren entsprechen drei Bromamidophenylessigsäuren, die p-Brom-m-amidophenylessigsäure, die α- und die β-Bromamidophenylessigsäure, die sämmtlich von Bedson durch Reduction der Nitrosäuren mit Salzsäure und Zinn dargestellt wurden, indem er aus den zunächst entstehenden Doppelverbindungen der salzsauren Amidosäuren mit Zinnchlorür durch Schwefelwasserstoff das Zinn ausfällte und das

[1] Berl. Ber. (1881) **14**, 832.

[2] Bedson, J. chem. soc. (1880) **37**, 97. Gabriel, Berl. Ber. (1882) **15**, 840.

salzsaure Salz mit Ammoniak zerlegte. Eine vierte, wahrscheinlich die m-Brom-p-amidophenylessigsäure, bereitete Gabriel durch Bromiren von p-Amidobenzylcyanid und Verseifung des entstandenen gebromten p-Amidobenzylcyanids.

p-Brom-m-amidophenylessigsäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2.COOH\\ [4]Br\\ [3]NH_2\end{cases}$, krystallisirt aus Wasser in weissen, seideartigen Nadeln, die sich an der Luft allmählich färben und bei 133—134° schmelzen. Sie ist in Wasser weniger löslich als die p-Brom-m-nitrophenylessigsäure, aber leicht löslich in Alkohol und Chloroform, wenig löslich in Aether.

Das salzsaure Salz: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2.COOH\\ [4]Br\\ [3]NH_2HCl\end{cases} + H_2O$, krystallisirt in weissen, concentrisch vereinigten Nadeln, die sich an der Luft röthen.

α-Bromamidophenylessigsäure: $C_8H_8NBrO_2$, krystallisirt aus Wasser in weissen, spröden Nadeln, die sich an der Luft roth färben und bei 167° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, wenig löslich in Aether.

Salze. Das salzsaure Salz: $C_8H_8NBrO_2.HCl + H_2O$, wird aus Wasser in langen, weissen, an der Luft roth werdenden Nadeln erhalten. Es ist löslicher in Wasser als das salzsaure Salz der oben beschriebenen isomeren Säuren. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser. Ihre Lösungen geben mit Kupferacetat einen dunkelgrünen Niederschlag des Kupfersalzes.

β-Bromamidophenylessigsäure: $C_8H_8NBrO_2$, bildet, aus Wasser krystallisirt, weisse Blättchen, die an der Luft braun werden und bei 186° schmelzen.

Das salzsaure Salz ist weniger löslich in Wasser als die entsprechenden Salze der *α*-Säure und der p-Brom-m-amidosäure.

m-Brom-p-amidophenylessigsäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2.COOH\\ [3]Br\\ [4]NH_2\end{cases}$ (?). Das Chlorhydrat dieser Säure entsteht, wenn man das entsprechende Nitril mit der fünffachen Menge concentrirter Salzsäure zur Trockne eindampft. Aus siedendem Wasser krystallisirt sie in gruppenweise vereinigten, farblosen Schüppchen, die bei 135—136° schmelzen, in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol ziemlich, in Chloroform schwer löslich und in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. Mit Hilfe der Diazoverbindung wurden aus dieser Bromamidophenylessigsäure geringe Mengen einer bei 100—100°,5 schmelzenden Bromphenylessigsäure erhalten, in der, falls die obige Formel der Bromamidophenylessigsäure richtig ist, die seither noch nicht bekannte m-Bromphenylessigsäure vorliegen würde.

Was die Constitution der m-Brom-p-amidophenylessigsäure anlangt, so begründet Gabriel die Formel dieser Säure folgendermassen: Phenylessigsäure und Toluol verhalten sich gegen Salpetersäure und Brom analog. Da nun aus p-Acet-

toluidid und Brom m-Brom-p-acettoluidid entsteht, so wird auch das aus Brom und p-Acetamidophenylacetonitril entstehende Monobromsubstitutionsproduct das m-Brom-p-acetamidophenylacetonitril sein.

m-Brom-p-amidobenzylcyanid: $C_6H_3 \begin{cases} [1]CH_2.CN \\ [3]Br \\ [4]NH(C_2H_3O) \end{cases}$ (?), scheidet sich aus, wenn man zu einer heissen, wässrigen Lösung von p-Acetamidobenzylcyanid (1 Mol.) in Wasser gelöstes Brom (1 Mol.) fügt. Aus Wasser umkrystallisirt bildet es lange, farblose Nadeln, vom Schmp. 127—129°, die in den üblichen Lösungsmitteln leicht, in kaltem Wasser unlöslich sind.

2244. Nitroamidophenylessigsäuren sind zwei bekannt, die sich beide von der p-Amidophenylessigsäure herleiten, die o-Nitro-p-amidophenylessigsäure und die m-Nitro-p-amidophenylessigsäure, beide gehen mit Amyl-, resp. Aethylnitrit in Nitrosodiazoverbindungen unter Kohlensäureabspaltung über (vgl. β-Nitroamidophenylpropionsäuren §. 2273).

o-Nitro-p-amidophenylessigsäure[1]): $C_6H_3 \begin{cases} [1]CH_2.COOH \\ [2]NO_2 \\ [4]NH_2 \end{cases}$, entsteht durch Reduction der §. 2237 abgehandelten o-p-Dinitrophenylessigsäure mit wässrigem Schwefelammonium.

Dass wahrscheinlich die in Parastellung befindliche Nitrogruppe bei dieser Reaction reducirt wird, während die o-Nitrogruppe intact bleibt, kann man wohl desshalb annehmen, weil allen Analogien nach die o-Amido-p-nitrophenylessigsäure in freiem Zustand nicht beständig sein, sondern unter Wasserabspaltung in das innere Amid, das p-Nitrooxindol, übergehen würde.

Behandelt man bei Gegenwart von viel überschüssiger Salzsäure die o-Nitro-p-amidophenylessigsäure mit Amylnitrit, so erhält man unter Kohlensäureabspaltung: $C_7H_5.NO.NO_2.N_2Cl$, wahrscheinlich: $C_6H_3 \begin{cases} [1]CH_2.NO \\ [2]NO_2 \\ [4]N_2Cl \end{cases}$.

Die freie Amidonitrosäure bildet lange, breite, rothbraun bis rothgelb gefärbte Nadeln, schmilzt bei 184—186°, löst sich leicht in siedendem Wasser und Alkohol, wenig in Aether und ist unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Salze und Aether.

Das Chlorhydrat tritt in farblosen Nadeln auf, die in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich sind. Der Methyläther schmilzt bei 94°. Der Aethyläther fällt in langen, feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 100° aus. Das Chlorhydrat des Aethyläthers bildet farblose Nadeln.

m-Nitro-p-amidophenylessigsäure[2]): $C_6H_3 \begin{cases} [1]CH_2.COOH \\ [3]NO_2 \\ [4]NH_2 \end{cases}$, entsteht aus ihrem Cyanid durch viertelstündiges Kochen mit der 10fachen Menge

[1]) Gabriel und Rud. Meyer, Berl. Ber. (1881) **14**, 824.

[2]) Gabriel, Berl. Ber. (1882) **15**, 836.

concentrirter Salzsäure. Aus der mit dem 4fachen Vol. siedendem Wasser vermischten, orangegelben Lösung krystallisirten breite, orangegelbe Platten und spitze Nadeln vom Schmp. 143,5—144°,5. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, siedendem Wasser und Ammoniak, mässig in Benzol und Chloroform, nicht in Schwefelkohlenstoff. Gegen Amylnitrit, resp. Aethylnitrit verhält sich die m-Nitro-p-amidophenylessigsäure gerade wie die o-Nitro-p-amidophenylessigsäure, indem sie bei Anwesenheit eines starken Salzsäureüberschusses in Nitrosomethyl-m-nitro-p-diazobenzolchlorid: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2.NO\\ [3]NO_2\\ [4]N_2Cl\end{cases}$, übergeht.

Dass bei der im Vorstehenden beschriebenen m-Nitro-p-amidophenylessigsäure die Nitrogruppe in m-Stellung steht, geht aus folgenden Thatsachen hervor: Aus dem p-Amidophenylacetonitril können sich beim Nitriren und Verseifen nur zwei isomere Mononitroverbindungen ergeben: die o-Nitro- oder die m-Nitro-p-amidophenylessigsäure. Die erstere ist die bereits abgehandelte, bei 184—186° schmelzende Nitro-amidophenylessigsäure, folglich muss die bei 143,5—144°,5 schmelzende Säure die m-Nitro-p-amidophenylessigsäure sein. Sie unterscheidet sich von der isomeren o-Nitrosäure auch durch die Unfähigkeit, mit Salzsäure ein beständiges Salz zu bilden; ihr auf Zusatz von starker Salzsäure entstehendes Chlorhydrat wird durch Wasser wieder zerlegt.

m-Nitro-p-acetamidobenzylcyanid: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2.CN\\ [3]NO_2\\ [4]NH(C_2H_3O)\end{cases}$, entsteht, wenn man einen Theil p-Monoacetamido- oder p-Diacetamidobenzylcyanid in 8—10 Theile rauchende Salpetersäure portionsweise einträgt. Die nach dem Eingiessen der Lösung in Wasser ausfallenden, rothgelben Krystalle bilden nach mehrmaligem Umkrystallisiren unter Zuhilfenahme von Thierkohle rein schwefelgelbe, flache Nadeln oder 4- bis 6eckige Plättchen vom Schmp. 112—113°. Der Körper löst sich leicht in Benzol, Chloroform und warmem Eisessig, mässig in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, schwach in Schwefelkohlenstoff. Durch Salzsäure wird er in die m-Nitro-p-amidophenylessigsäure übergeführt. In Salpetersäure suspendirt, mit salpetriger Säure behandelt, liefert er eine gegen Alkohol auffallend stabile Diazoverbindung von noch nicht völlig aufgeklärter Natur.

2245. **Säuren: $C_9H_{10}O_2$.**

Aus der Tabelle, welche in den einleitenden, allgemeinen Betrachtungen zu den einbasischen Säuren: $C_nH_{2n-8}O_2$ mitgetheilt wurde (§. 2017), ist ersichtlich, dass vierzehn isomere Säuren von der Formel: $C_9H_{10}O_2$, denkbar sind, von welchen acht als damals bekannt angegeben wurden. Indessen ist dort eine Aethylbenzoësäure zu wenig aufgeführt und inzwischen eine neue Dimethylphenylameisensäure dargestellt worden, so dass man jetzt zehn Säuren: $C_9H_{10}O_2$, kennt.

		Modificationen denkbar	Modificationen bekannt
$C_9H_{10}O_2$ = 1) $C_6H_3\begin{cases}COOH\\CH_3\\CH_3\end{cases}$	Dimethylphenyl-ameisensäuren	6	5
2) $C_6H_4\begin{cases}COOH\\C_2H_5\end{cases}$	Aethylphenyl-ameisensäuren .	3	2
3) $C_6H_4\begin{cases}CH_2.COOH\\CH_3\end{cases}$	Methylphenyl-essigsäuren . .	3	1
4) $C_6H_5.C_2H_4.COOH$	Phenylpropionsäuren . . .	2	2

Dimethylphenyl-ameisensäuren, Dimethylbenzoësäuren: 2246.

$C_6H_3\begin{cases}COOH\\CH_3\\CH_3\end{cases}$. Von der Art der Isomerie der sechs denkbaren Dimethylphenyl-ameisensäuren giebt man sich leicht Rechenschaft, wenn man sich vergegenwärtigt, dass diese Säuren einerseits als carboxylirte Xylole, andrerseits als dimethylirte Benzoësäuren, also auch als methylirte Toluylsäuren aufgefasst werden können. In der folgenden Tabelle sind mit Rücksicht auf diese Beziehungen die sechs isomeren Dimethylphenyl-ameisensäuren zusammengestellt:

$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[2]CH_3\end{cases}$ o-Xylol.	$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[3]CH_3\end{cases}$ m-Xylol.	$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\[4]CH_3\end{cases}$ p-Xylol.
($C_6H_3\begin{cases}[3]COOH\\[1]CH_3\\[2]CH_3\end{cases}$) [2, 3]-Dimethylbenzoësäure.	$C_6H_3\begin{cases}[2]COOH\\[1]CH_3\\[3]CH_3\end{cases}$ [2, 6]-Dimethylbenzoësäure.	$C_6H_3\begin{cases}[2]COOH\\[1]CH_3\\[4]CH_3\end{cases}$ [2, 5]-Dimethylbenzoësäure.
$C_6H_3\begin{cases}[4]COOH\\[1]CH_3\\[2]CH_3\end{cases}$ [3, 4]-Dimethylbenzoësäure. p-Xylylsäure.	$C_6H_3\begin{cases}[4]COOH\\[1]CH_3\\[3]CH_3\end{cases}$ [2, 4]-Dimethylbenzoësäure. Xylylsäure.	
	$C_6H_3\begin{cases}[5]COOH\\[1]CH_3\\[3]CH_3\end{cases}$ [3, 5]-Dimethylbenzoësäure. Mesitylensäure.	

Dabei ist die Auffassung der sechs Säuren als carboxylirte Xylole in der Art zum Ausdruck gebracht, dass in den Formeln der in derselben Verticalreihe stehenden Körper vor den beiden Methylradicalen immer die gleichen Zahlen stehen. Man ersieht folglich sofort, aus welchem Xylol die betreffende Säure durch Synthese erhalten werden könnte und welches Xylol durch Abspaltung von CO_2 resultirt.

Der zweiten Auffassung der Dimethylphenyl-ameisensäuren als dimethylirte Benzoësäuren gemäss kann man sich die sechs Säuren durch Einführung noch einer Methylgruppe in die drei monomethylirten Benzoësäuren, die o-, m- und p-Toluylsäure, entstanden denken. Von der o-Toluylsäure leiten sich vier, von der m-Toluylsäure gleichfalls vier und von der p-Toluylsäure zwei Dimethylbenzoësäuren ab. Da jedoch vier Dimethylbenzoësäuren sich nicht nur von einer, sondern von zwei Toluylsäuren herleiten, so führt auch diese Betrachtung zu sechs isomeren Dimethylphenyl-ameisensäuren.

Der ersteren Auffassung entspricht die Bildung einzelner Dimethylphenyl-ameisensäuren aus substituirten Xylolen und die Bezeichnung des grössten Theiles der bekannt gewordenen als Xylylsäuren, ein Name, der analog gebildet ist, wie der Name Toluylsäure für ein carboxylirtes Toluol.

Am einfachsten und klarsten unterscheidet man diese sechs Säuren wohl dadurch, dass man unter der Voraussetzung, die Carboxylgruppe befinde sich immer in [1], die Stellung der zwei Methylgruppen zur Carboxylgruppe durch kleine, vor den Namen Dimethylbenzoësäure geschriebene Zahlen ausdrückt, wie dies in der obigen Tabelle durchgeführt ist. Neben den so gewonnenen systematischen Namen werden für die [2, 4], [3, 4], [3, 5]-Dimethylbenzoësäuren die Benennungen Xylylsäure, p-Xylylsäure, Mesitylensäure gebraucht.

Die [2, 6]-Dimethylbenzoësäure ist früher einmal unter dem Namen Isoxylylsäure erwähnt worden, nachdem jetzt Jacobsen für die gleichfalls von ihm entdeckte [2, 5]-Dimethylbenzoësäure den Namen Isoxylylsäure vorschlug, wurden für diese beiden Säuren, um Verwechslungen zu vermeiden, ausschliesslich die systematischen Benennungen verwendet.

2247. Paraxylylsäure, [3, 4]-Dimethylbenzoësäure[1]: $C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [3]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases}$.

Diese Säure wurde von Schaper bei der Oxydation des im Steinkohlentheer enthaltenen Pseudocumols ([1, 3, 4]-Trimethylbenzol) entdeckt. Fast gleichzeitig gewannen Fittig und Laubinger dieselbe Säure durch Oxydation des aus Monobrom-m-xylol synthetisch dargestellten Pseudocumols, bei der sie neben der Xylylsäure ([2, 4]-Dimethylbenzoësäure) und Xylidinsäure (Monomethylterephtalsäure) auftritt. Die von Fittig, Koebrich und Jilke als Lauroxylyl-

[1]) Schaper, Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. 4, 545. Fittig, Zeitschr. f. Ch. (1868) N. F. 4, 578. Fittig, Köbrich und Jilke, Ann. Ch. (1868) **145**, 149. Fittig und Laubinger, Ann. Ch. (1869) **151**, 269. Fittig und Bieber (1870) **156**, 231. Jacobsen, Berl. Ber. (1878) **11**, 23; (1879) **12**, 1513.

säure bezeichnete, bei 155° schmelzende Säure, erhalten durch Oxydation des Laurols, der bei 185—188° übergehenden Fraction des Einwirkungsproductes von Chlorzink auf Kampher, ist wahrscheinlich nicht ganz reine Paraxylylsäure. Ferner lässt sich die o-Xylolmonosulfosäure (es bildet sich beim Auflösen von o-Xylol in Schwefelsäure immer nur eine einzige Sulfosäure) nach Jacobsen durch Schmelzen ihres Kaliumsalzes mit Cyankalium oder mit ameisensaurem Natrium in Paraxylylsäure überführen. Der thierische Organismus scheint im Stande zu sein, Pseudocumol zu Paraxylylsäure zu oxydiren, wenigstens fand Jacobsen diese Säure in kleiner Menge neben Cuminursäure und etwas Cuminsäure im Harn eines Hundes, den er mit nachweislich geringe Mengen Pseudocumol enthaltendem Cymol fütterte.

Darstellung. Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Paraxylylsäure bildet das Pseudocumol. Man oxydirt relativ wenig Pseudocumol (3—4 grm) mit viel verdünnter Salpetersäure (200 grm). Wendet man eine Salpetersäure an von 1 Vol. Säure vom spec. Gew. 1,4 auf 2 Vol. Wasser, so ist die Reaction nach achtstündigem Kochen beendigt, setzt man 2½—3 Vol. Wasser zu, so erhält man zwar mehr von den einbasischen Säuren, aber es dauert 12—24 Stunden, bis der Kohlenwasserstoff oxydirt ist. Nach Beendigung der Oxydation scheidet sich ein Gemenge von Säuren und Nitroverbindungen aus. Man destillirt das mit Wasser gewaschene Product mit Wasserdampf, mit welchem die Paraxylylsäure sowohl als die neben ihr entstandene Xylylsäure und Mononitropseudocumol flüchtig sind. Im Rückstand bleibt Xylidinsäure, das nächste Oxydationsproduct der Xylylsowohl als der Paraxylylsäure, und ausserdem die Hauptmenge der unter Umständen gebildeten Nitrosäuren. Die mit Wasserdampf übergangenen Säuren werden mit Soda neutralisirt und durch eine abermalige Destillation mit Wasserdampf das Mononitropseudocumol beseitigt. Die aus der concentrirten Lösung der Natriumsalze mit Salzsäure abgeschiedenen Xylylsäuren werden durch energische Behandlung mit Zinn und Salzsäure von Spuren immer vorhandener Nitrosäuren getrennt und alsdann in die Kalksalze verwandelt. Durch partielle Krystallisation lässt sich das schwer lösliche paraxylylsaure Calcium fast quantitativ von dem leichter löslichen xylylsauren Calcium trennen (Fittig und Laubinger).

Die Paraxylylsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem sehr schwer löslich. Sie schmilzt nicht beim Kochen mit Wasser. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich und beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung krystallisirt sie in ziemlich grossen, concentrisch gruppirten, farblosen, spiessigen Prismen. Sie schmilzt nach Fittig bei 163°, nach Jacobsen und nach Schaper bei 166°, und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren.

Destillirt man die Säure mit Aetzkalk gemischt, so entsteht trotz der starken, zur Zersetzung nothwendigen Hitze in glatter Reaction o-Xylol, das auf diesem Wege entdeckt wurde (Fittig und Bieber). Durch Oxydation der Paraxylylsäure mit kochender verdünnter Salpetersäure am Rückflusskühler, oder mit Kaliumpermanganat bildet sich dieselbe Xylidinsäure, die aus der Xylylsäure unter den gleichen Bedingungen entsteht (Fittig und Laubinger; Jacobsen).

Die Constitution der Paraxylylsäure als [3, 4]-Dimethylbenzoësäure ergiebt

sich aus folgenden Thatsachen: Die Paraxylylsäure ist das Oxydationsproduct von Pseudocumol, dem zufolge seiner Synthese aus Monobrom-p-xylol, Jodmethyl und Natrium die Formel: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [2]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases}$, zukommt. Also kann die Paraxylylsäure nur eine der drei folgenden Formeln besitzen:

$$C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [2]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases}, \quad C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [3]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases} \quad C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [2]CH_3\\ [5]CH_3\end{cases}.$$

Je nachdem die Paraxylylsäure durch die eine oder die andere Formel auszudrücken ist, muss sie bei der Destillation mit überschüssigem Aetzkalk o-, resp. m-, resp. p-Xylol liefern. Da das erstere der Fall ist, so ist die Paraxylylsäure als der ersteren Formel gemäss constituirt anzusehen.

Vorausgesetzt, dass beim Schmelzen des ortho-xylolsulfosauren Kaliums mit Kalihydrat oder Cyankalium oder ameisensaurem Natrium keine Atomverschiebung stattgefunden hat, so folgt aus diesen Reactionen, da die Constitution der Paraxylylsäure bekannt ist, die Constitution der Ortho-xylolsulfosäure und des ihr entsprechenden Xylenols:

$$C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [2]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases}$$
Pseudocumol.

↓

$$C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [2]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases} \longleftarrow C_6H_3\begin{cases}[1]SO_3H\\ [2]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\ [2]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases}$$

Paraxylylsäure. — o-Xylolsulfosäure. — [2, 4]-Xylenol (Schmp. 61°,5. Sdep. 225°).

↓

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\ [2]CH_3\end{cases}$$
o-Xylol.

Salze. Das paraxylylsaure Calcium: $(C_9H_9O_2)_2Ca + 3^1/_2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in weichen, weissen, nicht durchsichtigen Spiessen, die häufig zu grossen Büscheln vereinigt sind. Das paraxylylsaure Baryum: $(C_9H_9O_2)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in sternförmig oder büschelartig gruppirten, harten, farblosen Nadeln. Es ist in Wasser leichter löslich als das paraxylylsaure Calcium, aber schwerer als das Baryumsalz der Xylylsäure.

2248. Xylylsäure, [2, 4]-Dimethylbenzoësäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [2]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases}$. Zuerst wurde diese Säure von Kekulé[1]) dargestellt und zwar synthetisch aus dem Monobrom-m-xylol (Sdep. 211°,2) durch gleichzeitige Einwirkung von Kohlen-

[1]) Ann. Ch. (1866) 137, 186.

säure und Natrium. Nicht lange nachher beschrieben Beilstein und Hirzel[1]) eine durch Oxydation von Steinkohlentheercumol erhaltene, bei 100° schmelzende Säure, die sehr wahrscheinlich unreine Xylylsäure war. Die Oxydation des mittelst der Cumolsulfosäure rein dargestellten Steinkohlentheercumols führte alsdann Schaper[2]) zur Auffindung von Xylylsäure und Paraxylylsäure als primäre, nebeneinander entstehende Oxydationsproducte des Theercumols. Fittig und Laubinger[3]) zeigten unmittelbar darauf, dass bei der Oxydation des aus Monobrom-m-xylol mit Jodmethyl und Natrium gewonnenen Cumols dieselben Säuren wie bei der Oxydation des Theercumols auftreten; neben beiden Xylylsäuren die in Folge weiter gegangener Einwirkung des Oxydationsmittels entstehende Xylidinsäure. Die Constitution der Xylylsäure wurde von Fittig und Bieber[4]) aufgeklärt. Ador und Fr. Meier[5]) zeigten, dass sich durch die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf m-Xylol bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid von den drei denkbaren Dimethyl-benzoësäurechloriden, bei denen die zwei Methylgruppen zu einander in Meta-Stellung stehen, nur Xylylsäurechlorid bildet:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_3\\ [3]CH_3\end{matrix}\right. + COCl_2 = C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]COCl\\ [3]CH_3\\ [4]CH_3\end{matrix}\right. + HCl.$$

Vielleicht ist auch die Säure identisch mit Xylylsäure, welche mit Kali aus dem Keton: $[C_6H_3(CH_3)_2]_2CO$, Einwirkungsproduct von $COCl_2$ auf bis — 15° abgekühltes Xylol gewonnen wurde (Ador und Rilliet[6]). Ausserdem wurde die Xylylsäure von Jacobsen[7]) beim Verschmelzen des Kaliumsalzes der einen jener beiden durch Sulfuriren von m-Xylol entstehenden Monosulfosäuren (Amid: Schmp. 137°) sowohl mit Natriumformiat als mit Cyankalium beobachtet. Hepp[8]) fand, dass bei der Behandlung von Tetramethylstilben mit verdünnter Salpetersäure Xylylsäure resultirt.

Piccard[9]) wies nach, dass der beim Zersetzen des Baryumcantharats durch hohe Temperatur bleibende Rückstand eine geringe Menge einer Säure von der Formel: $C_9H_{10}O_2$, enthält, die vielleicht mit Xylylsäure identisch ist. Die zuerst unter dem Namen Xylylsäure von Beilstein und Kögler[10]) beschriebene flüssige Säure ist jedenfalls kein Derivat des Pseudocumols.

Darstellung. Bezüglich der Darstellung der Xylylsäure durch Oxydation von Pseudocumol mit verdünnter Salpetersäure ist die Trennung von der gleich-

---

[1]) Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. 2, 503. Hirzel, Ch. C. (1866) 1041, 1057, vergl. auch Beilstein und Kögler, Ann. Ch. (1866) 137, 324.

[2]) Zeitschr. f. Ch. (1867) N. F. 3, 12; (1868) N. F. 4, 545.

[3]) Ibid. (1868) N. F. 4, 545. Ann. Ch. (1868) 151, 271.

[4]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. 5, 494. Ann. Ch. (1869) 156, 231.

[5]) Berl. Ber. (1879) 12, 1968; vergl. Berl. Ber. (1878) 11, 399.

[6]) Ibid. (1878) 11, 399.

[7]) Ibid. (1878) 11, 18.

[8]) Ibid. (1874) 7, 1418.

[9]) Ibid. (1878) 11, 2122.

[10]) Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. 2, 503.

zeitig gebildeten Paraxylylsäure und den als Nebenproducten entstehenden Nitroverbindungen, sowie der Xylidinsäure bereits bei der Paraxylylsäure beschrieben. Die Mutterlauge des paraxylylsauren Calciums enthält das xylylsaure Calcium, das durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wird (Fittig und Laubinger). Ador und Fr. Meier leiten zur Darstellung der Xylylsäure in reines m-Xylol (erhalten durch Zersetzung des xylolsulfosauren Kaliums) in Gegenwart eines Ueberschusses von Aluminiumchlorid einen Strom von Phosgengas und erhitzen von Zeit zu Zeit auf 100°. Nachdem das Reactionsproduct längere Zeit mit Wasser in Berührung gewesen ist, wodurch das Xylylsäurechlorid in die Säure übergeht, wird destillirt. Aus der von 170° bis 320° übergehenden Fraction scheiden sich nadelförmige Krystalle von Xylylsäure ab, die wie oben gereinigt werden.

Eigenschaften. Die Xylylsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem schwer löslich. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt sie, bevor sie sich löst, und krystallisirt bei langsamem Erkalten in feinen, farblosen Nadeln. In Alkohol, namentlich in siedendem, ist sie leicht löslich und kann daraus in grossen, gut ausgebildeten, wasserhellen, monoklinen Prismen erhalten werden. Sie schmilzt bei 126°, lässt sich unzersetzt sublimiren (Fittig und Laubinger) und siedet nach Beilstein und Hirzel bei 273°, nach Ador und Meyer bei 267° (bei 727 mm).

Bei der Oxydation mit Chromsäure wird die Xylylsäure in Essigsäure und Kohlensäure umgewandelt. Durch verdünnte Salpetersäure wird sie wie die Paraxylylsäure zu Xylidinsäure oxydirt. Bei der Destillation von Xylylsäure mit dem dreifachen Gewicht gebrannten Kalks wird sie bei verhältnissmässig niederer Temperatur in m-Xylol (Sdep. 137—137°,5) und Kohlensäure gespalten.

Aus diesen Reactionen ergiebt sich, dass die Xylylsäure die [2, 4]-Dimethylphenyl-ameisensäure ist, denn sie leitet sich ab vom Pseudocumol, dem [1, 2, 4]-Trimethylbenzol (vergl. Paraxylylsäure) und enthält zwei Methylgruppen, die sich zueinander in Metastellung befinden. Hieraus folgt, dass die Meta-xylolsulfosäure, deren Amid bei 137° schmilzt, und das durch Kalihydrat aus ihr entstandene flüssige Xylenol (Sdep. 211°,5) eine der Xylylsäure entsprechende Constitution besitzen, vorausgesetzt, dass bei der Umwandlung des sulfosauren Kaliums in diese Säure oder in das flüssige Xylenol keine Atomverschiebung stattgefunden hat.

$$C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [2]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases}$$
Pseudocumol.

↓

$$C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [2]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases} \longleftarrow C_6H_3\begin{cases}[1]SO_3H\\ [2]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]OH\\ [2]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases}$$

Xylylsäure. — Meta-xylolsulfosäure (Amid: Schmp. 137°). — Flüssiges Meta-xylenol (Sdep. 211°,5).

↓

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]CH_3\end{cases}$$
Isoxylol.

Salze. Das Ammoniumsalz ist sehr löslich in Wasser und kann daraus in Form kleiner, prismenähnlicher Krystalle erhalten werden. Das xylylsaure Silber: $C_9H_9O_2Ag$, ist sehr wenig löslich in Wasser, selbst in siedendem, etwas löslich in heissem absolutem Alkohol. Es krystallisirt in mikroskopischen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das xylylsaure Calcium: $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in sehr gut ausgebildeten, harten, farblosen, durchsichtigen, monoklinen Prismen, die sich, einmal gebildet, selbst beim Kochen mit Wasser nur langsam wieder auflösen. Das xylylsaure Baryum: $(C_9H_9O_2)_2Ba$, krystallisirt nur aus sehr concentrirten Lösungen in Form dicker, harter Blätter und zersetzt sich bei 160° (Fittig und Laubinger; Ador und Fr. Meier).

Xylylsäurechlorid: $C_6H_3\begin{cases}[1]COCl\\ [2]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases}$, wird beim Erhitzen von Xylylsäure mit Phosphorpentachlorid bis zum Schmelzen unter lebhafter Reaction gebildet. Es ist eine farblose, bei 234—236° siedende Flüssigkeit, die sich an feuchter Luft ziemlich rasch zersetzt. Abgekühlt erstarrt es in Form von zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 25,5—25°,6 schmelzen (Ador und Fr. Meier).

Xylylsäureamid: $C_6H_3\begin{cases}[1]CONH_2\\ [2]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases}$. Reibt man das Xylylsäurechlorid mit kohlensaurem Ammon zusammen, so resultirt unter ziemlich lebhafter Reaction eine weisse Masse, die zur Vollendung der Reaction mit concentrirtem wässrigem Ammoniak erhitzt wird. Das Amid ist fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, aus dem es in Nadeln krystallisirt, die prismenähnliche Büschel bilden. Sie schmelzen bei 181°, sublimiren in langen feinen Nadeln, die alsdann bei 179° schmelzen. Das Amid ist beständig gegen kochende Natronlauge, geht aber beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° in die freie Säure über (Ador und Fr. Meyer).

Phenyl-xylylamid, Xylylanilid: $C_6H_3\begin{cases}[1]CONH.C_6H_5\\ [2]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases}$, bildet sich bei allmählichem Zusatz von Xylylsäurechlorid zu Anilin unter energischer Reaction, die durch Erwärmen zu Ende geführt wird. Es ist wenig löslich in Wasser, selbst in heissem, leichter löslich in Alkohol, aus dem sich kurze, zu Büscheln vereinigte, bei 138°,5 schmelzende Krystalle abscheiden. Es zersetzt sich partiell beim Kochen mit Salzsäure (Ador und Fr. Meier).

Nitroxylylsäure (Paranitroxylylsäure): $C_8H_8(NO_2)COOH$. Eine Säure von dieser Zusammensetzung, von der noch nicht nachgewiesen, von welcher Xylylsäure sie sich ableitet, erhielt Schaper[1]) bei der Oxydation von Nitrocumol (Schmp. 71°, Sdep. 265°) mit Chromsäure. Sie ist in Alkohol leicht, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, in kaltem Wasser löst sie sich schwer. Sie krystallisirt in feinen, bei 195° schmelzenden Nadeln.

---

[1]) Zeitschr. f. Ch. (1867) N. F. 3, 13.

Salze und Aether. Das Baryumsalz: $(C_9H_8NO_4)_2Ba + 9H_2O$, krystallisirt in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln und ist in Wasser leicht löslich. Das Calciumsalz: $(C_9H_8NO_4)_2Ca + 6H_2O$, bildet zu Drusen vereinigte, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Der Aethyläther: $C_8H_8(NO_2)COO.C_2H_5$, krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen Nadeln und schmilzt schon durch die Wärme der Hand.

2249. [2, 6]-Dimethylbenzoësäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [2]CH_3\\ [6]CH_3\end{cases}$ (?). Behandelt man m-Xylol (Isoxylol) mit Schwefelsäure, so entstehen zwei Monosulfosäuren, deren Amide bei 137°, resp. 95—96° schmelzen (Jacobsen [1]). Während nun das Kaliumsalz der dem ersten Amid entsprechenden Sulfosäure beim Erhitzen mit Cyankalium oder mit Natriumformiat gewöhnliche Xylylsäure liefert, ergiebt das dem bei 95—96° schmelzenden Amid entsprechende Kaliumsalz unter denselben Bedingungen die [2, 6]-Dimethylbenzoësäure. Die so erhaltene Säure leitet sich von einer Sulfosäure des m-Xylols ab, ihre Methylgruppen stehen zueinander in m-Stellung, sie führt, mit überschüssigem Kalk destillirt, zu m-Xylol zurück. Sie ist ferner verschieden von der Mesitylensäure und der Xylylsäure. Die Theorie lässt drei Monocarbonsäuren des m-Xylols voraussehen, von denen zwei mit bekannter Constitution in den zuletzt genannten Säuren vorliegen, für die neue bleibt somit nur die dritte denkbare Formel übrig (Jacobsen [2]):

$C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [2]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [2]CH_3\\ [6]CH_3\end{cases}$
[3, 5]-Dimethylbenzoësäure. Mesitylensäure.	[2, 4]-Dimethylbenzoësäure. Xylylsäure.	[2, 6]Dimethylbenzoësäure.

Wenn sich die Ableitung der Constitution der [2, 6]-Dimethylbenzoësäure durch weitere Beobachtungen bestätigt, so ist für das m-Xylolsulfamid (Schmp. 95—96°) gleichfalls die Gruppirung der Seitenketten bekannt, vorausgesetzt, dass bei den Uebergängen, die von der Sulfosäure zur Carbonsäure führten, keine intramolecularen Atomverschiebungen stattgefunden haben.

Die [2, 6]-Dimethylbenzoësäure wurde aus der warmen concentrirten Lösung ihres Natriumsalzes ausgeschieden. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser lieferte sie kurze, bei 97—99° constant schmelzende Nadeln. In Wasser löst sie sich reichlicher als die Xylylsäure und die Mesitylensäure.

2250. [3, 5]-Dimethylbenzoësäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{cases}$. Der Aethyläther dieser Säure wurde von Jacobsen [3]) neben Quecksilber-di-p-xylyl durch Er-

[1]) Ann. Ch. (1877) **184**, 188.
[2]) Berl. Ber. (1878) **11**, 21.
[3]) Ibid. (1881) **14**, 2110.

hitzen von Monobrom-p-xylol mit Natriumamalgam und Chlorkohlensäureäther auf 110° erhalten. Nach Verseifung des Aethers wurde die freie Säure durch Destillation mit Wasserdampf und Krystallisation ihres Calciumsalzes gereinigt.

In der [2, 5]-Dimethylbenzoësäure liegt die dritte Monocarbonsäure vor, deren Entstehung bei der Oxydation des Pseudocumols möglich erschien, die jedoch bis jetzt nicht neben der Xylylsäure und der Paraxylylsäure aufzufinden war.

$C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [2]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [2]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [3]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [2]CH_3\\ [5]CH_3\end{cases}$
Pseudocumol.	[2, 4]-Dimethylbenzoësäure. Xylylsäure.	[3, 4]-Dimethylbenzoësäure. Paraxylylsäure.	[2, 5]-Dimethylbenzoësäure. Neue Säure.
	$C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]CH_3\\ [4]COOH\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [3]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]COOH\\ [4]CH_3\end{cases}$

Die [2, 5]-Dimethylbenzoësäure ist in heissem Wasser sehr wenig, in kaltem fast gar nicht löslich. Aus verdünnter, heisser Lösung ihrer Salze durch Säuren abgeschieden, bildet sie eine weiche, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse. Aus Alkohol, in dem sie äusserst leicht löslich ist, krystallisirt sie beim Erkalten sehr gut in grossen, sternförmig gruppirten Nadeln. Die Säure ist wasserfrei, sie schmilzt bei 132° und siedet unzersetzt bei 268° (Quecksilber des Thermometers ganz in Dampf). Vorsichtig erhitzt sublimirt die Säure weit unter ihrem Siedepunkt in langen, äusserst zarten Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig.

Mit Kaliumpermanganat oxydirt, geht die [2, 5]-Dimethylbenzoësäure in eine zwischen 320° und 330° schmelzende Dicarbonsäure über, für die Jacobsen die Bezeichnung β-Xylidinsäure vorschlägt. Durch Erhitzen ihres Kalksalzes mit Kalk entsteht p-Xylol.

Salze. Das Kaliumsalz krystallisirt erst aus seiner syrupdicken Lösung als eine aus langen Prismen oder Nadeln bestehende Masse. Das Calciumsalz: $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$, ist nur mässig leicht löslich und zwar in der Hitze nicht viel reichlicher als in der Kälte. Beim Verdampfen seiner Lösung scheidet es sich an der Oberfläche in langstrahlig krystallisirten Krusten aus. Das Baryumsalz: $(C_9H_9O_2)_2Ba + 4H_2O$, ist leicht löslich. Aus seiner concentrirten Lösung scheidet es sich in der Kälte allmählich als ein compacter, aus sehr kleinen Nadeln bestehender Kuchen aus. Es schmilzt bei 100° in seinem Krystallwasser. Die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Silbernitrat einen flockigen Niederschlag, der in der Hitze ziemlich leicht löslich ist und beim Erkalten in kleinen Nadeln krystallisirt, mit Kupfersulfat einen hell blaugrünen, auch in der Hitze sehr wenig löslichen, anfangs amorphen Niederschlag, der sich unter der Flüssigkeit bald in mikroskopische, rosettenförmig gruppirte Nadeln umwandelt, mit Bleinitrat eine weisse Fällung, ziemlich reichlich in heissem Wasser löslich und beim Erkalten in undeutlich krystallinischen Flocken sich ausscheidend, mit Eisenchlorid einen hell gelbbraunen, auch in heissem Wasser und in überschüssigem Eisenchlorid unlöslichen Niederschlag.

Das Chlorid krystallisirt in der Kälte.

Das Amid, aus dem Chlorid durch Zusammenreiben mit kohlensaurem Ammoniak dargestellt, ist in kaltem Wasser sehr wenig, auch in heissem ziemlich schwer, in Alkohol aber sehr leicht löslich. Aus der heissen alkoholischen Lösung krystallisirt es als weiche, aus langen, feinen Nadeln bestehende Masse, aus heissem Wasser in langen, spröden Nadeln. Der Schmp. liegt bei 186°. Durch Erhitzen mit Salzsäure geht es in die Säure über.

Mesitylensäure.

2251. Mesitylensäure, [3, 5]-Dimethylbenzoësäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{cases}$.

Von den vier bekannten Dimethylbenzoësäuren ist die Mesitylensäure, das erste Oxydationsproduct des Mesitylens, am sorgfältigsten untersucht. In der Bildung des Mesitylens durch Condensation von drei Molecülen Aceton (§. 1616) liegt einer der wenigen Uebergänge vor, die aus dem Gebiet der Fettkörper in das Gebiet der aromatischen Substanzen führen. Es gelang Ladenburg, den Nachweis zu liefern, dass die nicht durch Methylreste ersetzten Benzolwasserstoffatome im Mesitylen gleichwerthig sind, d. h. dass, einerlei, welches derselben durch das gleiche einwerthige Element oder die gleiche einwerthige Atomgruppe ersetzt wird, immer dasselbe Monoderivat des Mesitylens entsteht. Mit Zugrundlegung des Benzolsechsecks muss daher das Mesitylen als das symmetrische Trimethylbenzol angesehen werden, in dem die Wasserstoffatome 1, 3, 5 durch drei Methylgruppen vertreten sind. Es liegt folglich im Mesitylen ein mit drei Seitenketten begabter Benzolabkömmling vor, bei dem man die Stellung der Seitenketten zu einander kennt, der die Grundlage für die Bestimmung der Constitution seiner Umwandlungsproducte abgiebt und auf die Constitution vieler Spaltungsproducte und Derivate jener Umwandlungsproducte sichere Rückschlüsse erlaubt. Besonders sorgfältig wurden die durch Oxydation aus dem Mesitylen entstehenden Körper studirt. Je nachdem eine, zwei oder alle drei CH_3-Gruppen in COOH-Gruppen umgewandelt werden, liefert das Mesitylen eine Mono-, Di-, oder Tricarbonsäure des Benzols. Diese drei Säuren sind bekannt, es sind die Mesitylensäure, die Uvitinsäure und die Trimesinsäure.

$C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [3]COOH\\ [5]CH_3\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [3]COOH\\ [5]COOH\end{cases}$
Mesitylensäure.	Uvitinsäure.	Trimesinsäure.

Zur Darstellung der Mesitylensäure oxydirt man Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure. Man kocht den Kohlenwasserstoff nach Fittig[1]) am Rückflusskühler mit einem Gemisch von 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4

[1]) Ann. Ch. (1867) **141**, 144.

(Remsen und Broun[1]) empfehlen 1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,35), bis nach 16—20 Stunden die ganze Menge desselben in eine schwer lösliche, weisse Säure verwandelt ist. Von gleichzeitig gebildeter Uvitinsäure wird die Mesitylensäure durch Destillation mit Wasserdampf getrennt[2]. Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure wird die Mesitylensäure von kleinen Mengen vorhandener Nitroproducte befreit, dann mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Aus der filtrirten und darauf siedend heiss mit Salzsäure versetzten Lösung des mesitylensauren Natriums scheidet sich die Säure blendend weiss ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist die Mesitylensäure vollständig rein. Die Mesitylensäure bildet sich auch aus der später abgehandelten β-Sulfaminmesitylensäure beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200°. Die Entstehung von Mesitylensäure will Carstanjen[3]) beobachtet haben bei der Einwirkung einer Lösung von Chromsäurechlorid im doppelten Vol. Eisessig auf Mesitylen. Nach Geuther und Frölich[4]) bilden sich geringe Mengen von Mesitylensäure neben normaler Buttersäure, Diäthylessigsäure, Triäthenylbuttersäure, bei der Einwirkung von Kohlenoxyd bei 205°, sowie von Zinkstaub bei 240—250° auf ein inniges Gemenge von Natriumalkoholat und Natriumacetat.

Eigenschaften. Die Mesitylensäure ist in kaltem Wasser nur äusserst wenig, in siedendem leichter, aber doch noch so schwer löslich, dass sie sich nicht gut daraus umkrystallisiren lässt; sie wird auf diesem Wege in kleinen, sehr feinen, farblosen Nadeln erhalten. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich, in heissem Alkohol, aus welchem sie beim Erkalten in sehr schön ausgebildeten, monoklinen Krystallen krystallisirt, löst sie sich fast in jedem Verhältniss. Aus der verdünnten heissen, alkoholischen Lösung mit siedendem Wasser gefällt, erhält man die Mesitylensäure als eine der Benzoësäure im Aussehen sehr ähnliche Substanz. Ihr Schmelzpunkt liegt nach Fittig bei 166°, nach Jacobsen[5]) bei 169°; sie sublimirt leicht und verflüchtigt sich bei stärkerem Erhitzen ohne Zersetzung. Mit den Wasserdämpfen ist sie flüchtig.

Umwandlungen der Mesitylensäure. Erhitzt man die Mesitylensäure mit überschüssigem gebranntem Kalk[6]), so liefert sie m-Xylol (Isoxylol), dessen Constitution durch diese Bildungsweise gegeben ist, ebenso wie die Constitution der Oxydationsproducte des m-Xylols der m-Toluylsäure und der m-Phtalsäure (Isophtalsäure). Oxydirt man die Mesitylensäure mit verdünnter Salpetersäure, so ergiebt sie Uvitinsäure, welche immer die rohe Mesitylensäure verunreinigt. Wendet man zur Oxydation der Mesitylensäure saures chromsaures Kalium und Schwefelsäure an, so entsteht Trimesinsäure. Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure resp. Brom auf Mesitylensäure entstehen die zwei denkbaren isomeren Mononitro- resp. Monobrom-

---

1) Americ. Ch. J. (1881) **3**, 218.
2) Fittig und Furtenbach, Ann. Ch. (1868) **147**, 296.
3) Berl. Ber. (1869) **2**, 635.
4) Ann. Ch. (1880) **202**, 310, 316.
5) Berl. Ber. (1878) **11**, 2054.
6) Fittig und Velguth, Ann. Ch. (1868) **148**, 2.

mesitylensäuren, vorzugsweise jedoch die der α-Reihe angehörigen Verbindungen.

Salze der Mesitylensäure[1]). Das mesitylensaure Silber: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]COOAg\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{matrix}\right.$, wird als allmählich entstehender, sehr voluminöser, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag, der aus äusserst feinen, stark glänzenden Nadeln besteht, erhalten, wenn man die verdünnte, siedende Lösung eines mesitylensauren Salzes mit Silbernitratlösung versetzt. Das mesitylensaure Natrium: $C_9H_9O_2Na$, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Bei freiwilligem Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibt ein dickflüssiger Syrup zurück, der nach einiger Zeit zu einer völlig farblosen, strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Das Salz ist an Luft nicht zerfliesslich. Das mesitylensaure Calcium: $(C_9H_9O_2)_2Ca$, bildet farblose Krystallkrusten, die in heissem und kaltem Wasser etwa gleichviel löslich sind und ziemlich hartnäckig etwas Wasser zurückhalten. Das mesitylensaure Baryum: $(C_9H_2O_2)_2Ba$, krystallisirt in grossen, farblosen, seideglänzenden Prismen. Das mesitylensaure Magnesium: $(C_9H_9O_2)_2Mg + 5H_2O$, krystallisirt in Gruppen von monoklinen Prismen; es ist in Wasser ziemlich löslich, aber in heissem nicht viel leichter als in kaltem. In Alkohol ist es leicht löslich, in Aether unlöslich. Das mesitylensaure Zink: $(C_9H_9O_2)_2Zn$, scheidet sich beim Verdunsten in Blättchen an der Oberfläche ab. Aus der heissen concentrirten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in feinen, farblosen Nadeln. Das mesitylensaure Nickel: $(C_9H_9O_2)_2Ni$, scheidet sich beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in hellgrünen, schwer löslichen Krusten an der Oberfläche ab, ebenso das mesitylensaure Mangan: $(C_9H_9O_2)_2Mn$, in fleischfarbigen Schuppen. Das mesitylensaure Eisen ist ein röthlich gelber, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Das mesitylensaure Kupfer ist ein hellbrauner, sehr voluminöser, selbst in heissem Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Das mesitylensaure Blei bildet einen amorphen, weissen Niederschlag, der in viel heissem Wasser löslich ist und daraus beim Erkalten in sternförmig oder fächerartig gruppirten, kleinen, farblosen Nadeln krystallisirt.

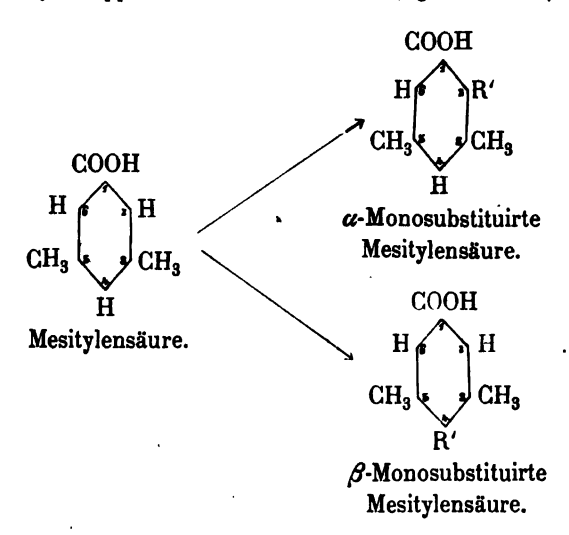
Mesitylensäure-äthyläther: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]COO.C_2H_5\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{matrix}\right.$, aus Mesitylensäure und Alkohol durch Einwirkung von Salzsäure dargestellt, bildet eine farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, an Rosenöl erinnerndem, sehr angenehmem Geruch. Er ist schwerer als Wasser, siedet bei 241° und erstarrt unter 0° zu einer strahlig krystallinischen Masse.

Mesitylensäureamid: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CONH_2\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{matrix}\right.$, wurde durch Zersetzung des nicht in reinem Zustand dargestellten Chlorids mit concentrirtem wässrigem, kalt gehaltenem Ammoniak als Krystallbrei erhalten. Aus siedendem Wasser krystallisirt das Amid in zarten, farblosen, bei 133° schmelzenden Nadeln, die bei etwas höherer Temperatur, ohne sich zu zersetzen, subliminen.

[1]) Fittig, Ann. Ch. (1867) **141**, 146. Fittig und Brückner, ibid. (1868) **147**, 45.

Es ist sehr schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Substituirte Mesitylensäuren. Es sind bis jetzt nur mono- 2252. substituirte Mesitylensäuren eingehender untersucht worden, und nur diese sind bei einer Betrachtung über die hier möglichen Isomerieverhältnisse zu berücksichtigen. Die oben entwickelte Formel für Mesitylensäure lässt zwei Reihen von monosubstituirten Derivaten voraussehen, solche, bei denen das substituirende Atom oder die substituirende Atomgruppe das zwischen den zwei Methyl-Gruppen stehende Wasserstoffatom ersetzen, und solche, bei denen das zwischen einer Methyl-Gruppe und der Carboxyl-Gruppe befindliche Wasserstoffatom substituirt wird. Vertreter der beiden Klassen von Monosubstitutionsproducten wurden von Fittig und einigen seiner Schüler dargestellt, und es ist der Nachweis geführt worden, welche dieser Körper in die α- oder o-Reihe, mit zwischen Methyl-Gruppe und Carboxyl-Gruppe substituirtem Wasserstoffatom, und welche in die β- oder p-Reihe, mit zwischen den beiden Methyl-Gruppen ersetztem Wasserstoff, gehören.



Um monosubstituirte Mesitylensäuren zu gewinnen, lagen zwei Wege offen, einmal konnte man vom Mesitylen ausgehend eines der gebliebenen Benzolwasserstoffatome ersetzen und das monosubstituirte Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure oxydiren, oder man konnte versuchen, in dem oxydirten Mesitylen, in der Mesitylensäure nach den bekannten Methoden ein noch vorhandenes Benzolwasserstoffatom zu ersetzen. Man ist auf beiden Wegen zum Ziele gekommen und es haben sich folgende interessante Thatsachen ergeben.

Bei der directen Substitution der Mesitylensäure tritt das Bromatom oder die Nitro-Gruppe zwischen Methyl und Carboxyl, es entstehen in weitaus überwiegender Menge α-Verbindungen; führt man aber das Brom oder die

Nitro-Gruppe zuerst in das Mesitylen ein und oxydirt dann, so entstehen nur β-Verbindungen. Es scheint demnach bei der Mesitylensäure das der Carboxyl-Gruppe zunächst stehende Wasserstoffatom des Benzols das reactionsfähigere zu sein, während bei den substituirten Mesitylenen das substituirende Atom oder die substituirende Atom-Gruppe bis zu einem gewissen Grad einen vor der Oxydation schützenden Einfluss auf die zwei benachbarten Methyl-Gruppen ausübt. Wie bei den Substitutionsproducten der Propionsäure wurden daher diejenigen Substitutionsproducte der Mesitylensäure als α-Producte gekennzeichnet, bei denen der Wasserstoff an dem der Carboxyl-Gruppe benachbarten Kohlenstoffatom ersetzt ist, ein Nomenclaturprincip, welches auf die höheren Homologen der α-Toluylsäure und Hydrozimmtsäure übertragen wurde.

2253. β-Chlormesitylensäure: $C_6H_2\begin{cases}[1]COOH\\ [3]CH_3\\ [4]Cl\\ [5]CH_3\end{cases}$, erhielten Fittig und Hoogewerff[1]) bei der Oxydation von Monochlormesitylen (Sdep. 204—206°) mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,4 spec. Gew. und 2 Vol. Wasser). Die nach dem Erkalten krystallinisch abgeschiedene Säure wurde durch Lösen in Ammoniak von etwas gleichzeitig gebildetem Mononitrochlormesitylen getrennt, in das Baryumsalz übergeführt und aus dem mehrfach umkrystallisirten Baryumsalz gefällt.

Die β-Chlormesitylensäure ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, aus dem sie in farblosen, monoklinen Prismen krystallisirt. Sie verflüchtigt sich sehr schwierig mit den Wasserdämpfen und lässt sich nicht unzersetzt sublimiren. Sie bräunt sich bei 220°, ohne zu schmelzen.

Salze. Das Calciumsalz: $(C_9H_8ClO_2)_2Ca + 5H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in büschel- oder fächerförmig vereinigten, platt gedrückten Nadeln und ist in kaltem sowohl wie in heissem Wasser leichter löslich als das Baryumsalz: $(C_9H_8ClO_2)_2Ba + 4H_2O$. Letzteres ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt in zarten, farblosen Nadeln, die meistens zu grösseren halbkugeligen Gruppen vereinigt sind.

2254. Brommesitylensäuren.

α-Brommesitylensäure[2]): $C_6H_2\begin{cases}[1]COOH\\ [2]Br\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{cases}$, entsteht neben der isomeren β-Säure als Hauptproduct, wenn man gepulverte, mit der berechneten Menge Brom übergossene Mesitylensäure 36 Stunden sich selbst überlässt, hierauf das Säuregemisch mit kaltem Wasser wäscht und mit viel Wasser und kohlensaurem Baryum kocht. Aus der neutralen Flüssigkeit scheidet sich zuerst das schwer lösliche Baryumsalz der β-Bromsäure ab und aus der Mutterlauge in grösserer Menge das Baryumsalz der α-Säure.

1) Ann. Ch. (1869) **150**, 326.

2) Fittig und Schmitz, ibid. (1878) **198**, 172.

Ferner entsteht die α-Brommesitylensäure beim Kochen des Perbromides der von der α-Amidomesitylensäure abgeleiteten Diazoverbindung mit Alkohol. Letztere Reaction zeigt, dass das Bromatom in der α-Brommesitylensäure dasselbe Wasserstoffatom im Benzolrest vertritt, wie die Amido-Gruppe in der später abzuhandelnden α-Amidomesitylensäure.

Eigenschaften. Die freie α-Brommesitylensäure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heissem dagegen leicht und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in zolllangen, feinen Nadeln. In Alkohol, namentlich in heissem, ist sie leicht löslich und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in grossen, farblosen, prismatischen Krystallen ab, die dem rhombischen System angehören. Die Krystalle schmelzen scharf zwischen 146—147°; erstarrt und von neuem erwärmt schmelzen sie bei 137—138°. Die α-Brommesitylensäure existirt also in zwei Modificationen und zwar ist die niedrig schmelzende die labile, die höher schmelzende die stabile Modification.

Salze. Das α-brommesitylensaure Calcium: $(C_9H_8BrO_2)_2Ca + 2H_2O$, krystallirt aus heiss gesättigter Lösung in sehr feinen, kleinen Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind. Das α-brommesitylensaure Baryum: $(C_9H_8BrO_2)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in compacten, monoklinen Krystallen, welche in kaltem und heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

β-Brommesitylensäure[1]: $C_6H_2\left\{\begin{array}{l}[1]COOH\\ [3]CH_3\\ [4]Br\\ [5]CH_3\end{array}\right.$. Diese mit der vorigen Säure isomere Verbindung bildet sich, wie bereits erwähnt, in geringer Menge neben der α-Säure bei directem Bromiren der Mesitylensäure und ist durch die Schwerlöslichkeit ihres Baryumsalzes leicht von der α-Brommesitylensäure zu trennen. Man erhält sie ferner, wenn Monobrommesitylen (Sdep. 225°) mit einem von zwei Theilen saurem chromsaurem Kalium und 3 Theilen concentrirter, mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure erhitzt wird. Der Zusammenhang mit der β-Amidomesitylensäure ist dadurch festgestellt worden, dass man diese Säure mittelst der Diazoverbindung in die β-Brommesitylensäure überführte. Um die rohe β-Brommesitylensäure zu reinigen, verwandelt man sie in das Natriumsalz, fällt mit Salzsäure und krystallisirt die schwer lösliche Säure aus Alkohol um.

Eigenschaften. Die β-Brommesitylensäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in festen compacten Krystallen. Aus Alkohol erhält man sie in farblosen, gut ausgebildeten, monoklinen Krystallen, welche bei 214—215° schmelzen und deren Formen denen der später zu beschreibenden β-Nitromesitylensäure sehr ähnlich sind.

---

[1]) Fittig und Storer, Ann. Ch. (1868) **147**, 8. Fittig und Schmitz, ibid. (1878) **198**, 174.

Salze. Das β-brommesitylensaure Kalium: $C_9H_8BrO_2K$, ist leicht löslich in Alkohol und Wasser und scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in undeutlichen Krystallen ab. Das β-brommesitylensaure Calcium: $(C_9H_8BrO_2)_2Ca$, krystallisirt in langen, haarfeinen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Das β-brommesitylensaure Baryum: $(C_9H_8BrO_2)_2Ba$, löst sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem und krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln.

Nitromesitylensäuren.

2255. *α*-Nitromesitylensäure: $C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [2]NO_2\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{matrix}\right.$. Diese Säure wurde als Hauptproduct bei der Nitrirung der Mesitylensäure neben der isomeren *β*-Verbindung zuerst von Geibel und Fittig [1]) beobachtet. Später studirten Fittig und Schmitz [2]) abermals die Nitrirungsproducte der Mesitylensäure, die dabei erhaltenen Resultate wurden bis auf kleine Differenzen durch eine von Jacobsen [3]) angestellte Untersuchung bestätigt.

Zur Darstellung der α-Nitromesitylensäure trägt man trockne, pulverisirte Mesitylensäure allmählich und in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure ein. Sobald die hierbei auftretende rothe Färbung der Flüssigkeit wieder verschwunden ist, scheidet sich ein weisser, grobkörnig krystallinischer, in Salpetersäure und kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag ab; derselbe besteht aus einem Gemisch von α- und β-Nitromesitylensäure. Man verwandelt die Säuren in die Baryumsalze, von denen das der β-Säure aus der heissen Lösung beim Erkalten fast vollständig auskrystallisirt, während das Baryumsalz der α-Säure in der Mutterlauge bleibt; aus dem letzteren wird die freie Säure durch Salzsäure abgeschieden.

Die *α*-Nitromesitylensäure ist in kaltem Wasser schwer löslich, etwas leichter in heissem und krystallisirt aus heiss gesättigter wässriger Lösung beim Erkalten in langen, feinen Nadeln. Aus Alkohol und Aether erhält man sie in grösseren, farblosen Krystallen, die bei 210—212° schmelzen, mehrfach durchwachsene Zwillinge sind und dem triklinen System anzugehören scheinen.

Behandelt man die *α*-Nitromesitylensäure mit Zinn und Salzsäure, so geht sie in die entsprechende *α*-Amidomesitylensäure über.

Salze. Das α-nitromesitylensaure Calcium ist in Wasser in jedem Verhältniss löslich und krystallisirt erst bei längerem Stehen über Schwefelsäure in langen, seideartigen Nadeln. Das α-nitromesitylensaure Baryum: $[C_9H_8(NO_2)O_2]Ba + 4H_2O$, krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln, die in kaltem Wasser sehr leicht, in heissem Wasser fast in jedem Verhältniss löslich sind. Das α-nitromesitylensaure Magnesium ist in Wasser fast in jedem Verhältniss löslich. Die Lösung lässt sich bis zur Syrupdicke eindampfen und scheidet dann bei längerem Stehen über Schwefelsäure krystallinische Krusten ab.

---

[1]) Geibel, Inaug.-Dissertation. Leizig 1868.
[2]) Ann. Ch. (1878) **193**, 162, 166.
[3]) Berl. Ber. (1878) **11**, 2055.

α-Nitromesitylensäure-äthyläther: $C_6H_2\begin{cases}[1]COO.C_2H_5\\ [2]NO_2\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{cases}$, wird erhalten durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der freien Säure bis zur Sättigung, halbstündiges Erhitzen am Rückflusskühler und Fällen mit Wasser. Der in Wasser unlösliche Aether löst sich leicht in Alkohol, namentlich in heissem, und krystallisirt daraus in grösseren, tafelförmigen Krystallen, die bei 64—65° schmelzen.

β-Nitromesitylensäure[1]): $C_6H_2\begin{cases}[1]COOH\\ [3]CH_3\\ [4]NO_2\\ [5]CH_3\end{cases}$, bildet sich, wie bei der α-Nitrosäure bereits angeführt, als Nebenproduct beim Eintragen der Mesitylensäure in Salpetersäure. Ferner wurde die Bildung der Säure beobachtet bei der Oxydation des Mesitylens mit verdünnter Salpetersäure. Da in letzterem Fall nur die β- und nicht die α-Nitromesitylensäure beobachtet wurde, welche letztere beim Nitriren der Mesitylensäure vorzugsweise entsteht, und es bekannt ist, dass sich Mesitylen leicht zu Mononitromesitylen nitrirt, so wird man annehmen dürfen, dass die bei der Oxydation des Mesitylens als Nebenproduct entstandene β-Nitromesitylensäure ihre Bildung der Oxydation von gleichzeitig mit Mesitylensäure auftretendem Mononitromesitylen verdankt. Behandelt man die β-Nitromesitylensäure mit Zinn und Salzsäure, so geht sie in β-Amidomesitylensäure über.

Eigenschaften. Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure schmilzt nach Geibel bei 174—176° (nach Jacobsen bei 179°). Krystallisirt man die Säure aus Alkohol um, so geht sie in eine andere Modification über, die bei 214—220° schmilzt (nach Jacobsen bei 223°). In kaltem Wasser ist die β-Nitromesitylensäure fast unlöslich, in heissem sehr schwer löslich und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in festen, compacten Krystallen. In Alkohol, namentlich in heissem, löst sie sich leicht und kann daraus in gut ausgebildeten monoklinen Krystallen erhalten werden.

Salze. Das β-nitromesitylensaure Natrium: $C_9H_8(NO_2)O_2Na$, ist an der Luft zerfliesslich, löslich in Alkohol und krystallisirt aus letzterem in undeutlich ausgebildeten Prismen. Das β-nitromesitylensaure Silber: $C_9H_8(NO_2)O_2Ag$, ist ein weisser, flockiger, in kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag, der sich in viel heissem Wasser auflöst und beim Erkalten in farblosen Warzen krystallisirt. Das β-nitromesitylensaure Calcium: $[C_9H_8(NO_2)O_2]_2Ca + 6HO_2$, ist in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus bei langsamem Erkalten in farblosen, zolllangen, nadelförmigen Prismen. Das β-nitromesitylensaures Baryum: $[C_9H_8(NO_2)O_2]_2Ba$, krystallisirt mit $6H_2O$ oder $4H_2O$

[1]) Fittig, Ann. Ch. (1867) **141**, 149. Fittig und Brückner, ibid. (1868) **147**, 48. Geibel, Inaug.-Dissertation. Leipzig 1868. Fittig und Schmitz, Ann. Ch. (1878) **193**, 162, 168. Jacobsen, Berl. Ber. (1878) **11**, 2054.

oder $2H_2O$. Das Salz mit $4H_2O$ wurde von Schmitz in monoklinen Tafeln erhalten, die sich schuppenartig aneinander lagern. Salze mit $6H_2O$ und $2H_2O$ sind früher von Fittig beobachtet worden. Das β-nitromesitylensaure Magnesium: $[C_9H_8(NO_2)O_2]_2Mg + 11H_2O$, krystallisirt aus concentrirter Lösung in undeutlichen Prismen, die in heissem Wasser etwas leichter löslich sind, als in kaltem, sich in Alkohol fast in jedem Verhältniss lösen, in Aether aber ganz unlöslich sind. Die β-nitromesitylensauren Salze des Zinks und Nickels sind den entsprechenden Salzen der Mesitylensäure sehr ähnlich (Fittig; Fittig und Brückner; Schmitz).

β-Nitromesitylensäure-äthyläther: $C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]COO.C_2H_5\\ [3]CH_3\\ [4]NO_2\\ [5]CH_3\end{matrix}\right.$, wurde ebenso wie der entsprechende Aether der α-Säure dargestellt. Er ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung beim Erkalten in feinen, langen Nadeln oder in kurzen, dicken Prismen, die bei 72° schmelzen (Fittig; Schmitz).

2256. Amidomesitylensäuren.

Der α- und β-Nitromesitylensäure reihen sich die entsprechenden Amidosäuren an. Bei der α-Amidomesitylensäure gelang es, durch einen Spaltungsversuch die Constitution festzustellen, wodurch die Stellung der Gruppen für alle monosubstituirten Mesitylensäuren bekannt geworden ist.

α-Amidomesitylensäure[1]): $C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [2]NH_2\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{matrix}\right.$, entsteht, wenn man α-Nitromesitylensäure so lange mit Zinn und Salzsäure behandelt, bis sie sich vollständig gelöst hat, hierauf aus der stark verdünnten Lösung mit Schwefelwasserstoff das Zinn entfernt, den krystallinischen Rückstand in kohlensaurem Natrium löst, die Amidosäure mit Essigsäure fällt und aus heissem Wasser und Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet farblose Nadeln, die bei 186—187° (nach Jacobsen bei 190°) schmelzen und sich bei etwas höherer Temperatur unter Abscheidung von Kohle zersetzen.

Destillirt man die α-Amidomesitylensäure mit dem gleichen Gewicht gebrannten Kalks innig gemengt, so erhält man Xylidin (Sdep. 212°; Acetylverbindung: Schmp. 127°). Behandelt man das salpetersaure Salz der α-Amidomesitylensäure mit salpetriger Säure, setzt zu der Lösung der entstandenen salpetersauren Diazoverbindung ein Gemisch von Bromwasserstoff und Bromwasser, so erhält man ein hellgelbes, auffällig schön krystallisirtes Perbromid, das sich bei wiederholtem gelindem Erwärmen mit absolutem Alkohol langsam zersetzt und eine alkoholische Lösung liefert, aus der sich bei Wasserzusatz die α-Brommesitylensäure abscheidet (Schmitz). Zersetzt man die schwefelsaure Diazoverbindung der α-Brommesitylensäure mit

[1]) Schmitz, Ann. Ch. (1878) **198**, 171, 176. Jacobsen, Berl. Ber. (1878) **11**, 2055.

kochendem Wasser, so entsteht die später abzuhandelnde α-Oxymesitylensäure (Jacobsen).

Durch ihre Bildung ist die α-Amidomesitylensäure mit der α-Nitromesitylensäure, durch die Zersetzung ihrer Diazoverbindung mit der α-Brommesitylensäure und der α-Oxymesitylensäure verknüpft. In allen vier Säuren stehen also NO_2-, NH_2-, OH-Gruppe und Bromatom an dem gleichen Kohlenstoffatom. Ist die Constitution einer Verbindung bekannt, so ist nicht nur die Constitution der anderen drei aufgeklärt, sondern, da nur zwei Reihen von monosubstituirten Mesitylensäuren möglich sind, auch die Constitution der in die β-Reihe gehörigen Körper.

Die Stellung der Amidogruppe in der α-Amidosäure ist durch den Uebergang dieser Säure in Xylidin (Sdep. 212°; Acetylverbindung: Schmp. 127°) aus folgenden Gründen festgestellt: Das erhaltene Xylidin ist identisch mit dem Xylidin, welches Wroblewsky aus Isoxylol darstellte und in Pseudocumol überführte, dem folglich die Formel zukommt: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]NH_2\\ [2]CH_3\\ [4]CH_3\end{matrix}\right.$. In der α-Amidomesitylensäure muss also die Amidogruppe zwischen einer CH_3-Gruppe und der COOH-Gruppe stehen, sonst hätte das Xylidin: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]NH_2\\ [2]CH_3\\ [6]CH_3\end{matrix}\right.$, resultiren müssen, das aus der β-Amidomesitylensäure erhalten wird:

CH_3 — CH_3 ⟶ NH_2 — CH_3 — CH_3 ⟶ CH_3 — CH_3 — CH_3

Isoxylol. Xylidin [1, 2, 4]. Pseudocumol.

↑

NH_2

COOH — CH_3

CH_3

α-Amidomesitylensäure.

Dieser Beweis von Schmitz wird bestätigt durch die von Jacobsen bewirkte Umwandlung der α-Amidomesitylensäure in α-Oxymesitylensäure, welcher letzteren, wie später entwickelt wird, die Formel: $C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [2]OH\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{matrix}\right.$, zukommt.

β-Amidomesitylensäure[1]: $C_6H_2\begin{cases}[1]COOH\\ [3]CH_3\\ [4]NH_2\\ [5]CH_3\end{cases}$, wird ebenso wie die α-Säure aus der entsprechenden β-Nitromesitylensäure dargestellt. Sie ist in Wasser wenig löslich, leichter in Alkohol, besonders in heissem, aus dem sie in farblosen, bei 235° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die sich etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt unter Abscheidung von Kohle zersetzen (Fittig und Brückner).

Beim Erhitzen mit Kalk geht sie in das β-Meta-xylidin: $C_6H_3\begin{cases}[1]NH_2\\ [2]CH_3\\ [6]CH_3\end{cases}$, (Sdep. 216°) über, bei dem die Amidogruppe zwischen den beiden Methylgruppen stehen muss, da für das α-Meta-xylidin die Constitutionsformel: $C_6H_3\begin{cases}[1]NH_2\\ [2]CH_3\\ [4]CH_3\end{cases}$, sichergestellt ist, wie oben nachgewiesen wurde. Wird die β-Amidomesitylensäure wie die α-Säure in das einen orangegelben, amorphen Niederschlag bildende Perbromid der entsprechenden Diazoverbindung umgewandelt, aus diesem durch Zersetzung mit Alkohol die gebromte Säure bereitet, dann resultirt β-Brommesitylensäure (Schmitz). Löst man die β-Amido-mesitylensäure in sehr verdünnter Schwefelsäure und versetzt die heisse Lösung mit einer unzureichenden Menge von salpetrigsaurem Kalium, so scheidet sich beim Erkalten die β-Oxy-mesitylensäure aus (Jacobsen).

Salzsaure β-Amidomesitylensäure: $C_6H_2\begin{cases}[1]COOH\\ [3]CH_3\\ [4]NH_2.HCl\\ [5]CH_3\end{cases}$, krystallisirt beim Verdunsten der mit überschüssiger Salzsäure bereiteten Lösung der Amidosäure in langen farblosen Nadeln, die sich beim Trocknen partiell zersetzen (Fittig).

2257. Sulfomesitylensäuren. Setzt man Mesitylensäure 48 Stunden lang den Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid aus, so entstehen nach Remsen und Broun[2]) zwei Sulfomesitylensäuren, die man nur schwierig mit Hülfe der leicht löslichen, wenig von einander verschiedenen, gleich zusammengesetzten Calciumsalze trennt.

Das α-sulfomesitylensaure Calcium: $C_9H_8SO_5Ca + 4H_2O$, ist in Wasser weniger löslich als das Calciumsalz: $C_9H_8SO_5Ca + 4H_2O$, der β-Säure. Das α-sulfomesitylensaure Kalium geht durch Schmelzen mit Kalihydrat in α-Oxymesitylensäure über. Mit Phosphorpentachlorid und dann mit Ammoniak behandelt, setzt sich das Kaliumsalz der α-Säure in das Imid der α- oder o-Sulfaminmesitylensäure (? vergl. α-Sulfaminmesitylensäure) um.

---

[1]) Fittig und Brückner, Ann. Ch. (1868) **147**, 50. Schmitz, ibid. (1878) **193**, 171, 176, 179. Jacobsen, Berl. Ber. (1879) **12**, 608.

[2]) Ibid. (1881) **14**, 2278 Ref. Beilstein, Hdb. d. org. Ch. 1174. Americ. Ch. J. (1881) **3**, 216.

Während über die beiden Sulfomesitylensäuren selbst nur dürftige Angaben vorliegen, sind die von ihnen sich ableitenden Sulfaminmesitylensäuren genauer untersucht worden.

α- oder o-Sulfaminmesitylensäure: $C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [2]SO_2.NH_2\\ [3]CH_3\\ [5]CH_3\end{matrix}\right.$. Sowohl nach Hall und Remsen[1] als nach Jacobsen[2] bildet sich bei der Oxydation von Mesitylensulfamid mit Chromsäure fast ausschliesslich die *α*-Sulfaminmesitylensäure. Bei Anwendung von Kaliumpermanganat tritt nach Jacobsen neben der *α*- die *β*-Sulfamin-mesitylensäure auf.

Hall und Remsen[3] haben auf Grund ihrer Analysen später die Ansicht ausgesprochen, dass der Körper, den sie anfangs für *α*-Sulfaminmesitylensäure gehalten, ein um die Elemente von einem Molecül Wasser ärmeres Product sei, welches sie als Sulfinid der Mesitylensäure bezeichnen: $C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]CO\\ [2]SO_2\end{matrix}>NH\\ \begin{matrix}[3]CH_3\\ [5]CH_3\end{matrix}\right.$. Dem widersprechen die von Jacobsen mitgetheilten Analysen.

Die *α*-Sulfaminmesitylensäure ist in Aether und Alkohol leicht, in kochendem Wasser schwer löslich, in kaltem beinahe unlöslich. Aus wässriger und alkoholischer Lösung setzt sie sich in derben, kurzen, glasglänzenden Prismen ab, die bei 263° schmelzen (Jacobsen). Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure spaltet sich die Sulfamin-Gruppe ab und es entsteht Mesitylensäure (Hall und Remsen), die gleiche Reaction bewirkt Kalihydrat, während es gelingt, durch Natronhydrat die Carboxyl-Gruppe zu eliminiren unter Bildung des bei 137° schmelzenden m-Xylol-p-sulfamids (vergl. §. 2211). Durch die letztere Thatsache wird bewiesen, dass die Sulfamin-Gruppe nicht die Para-, sondern die Orthostellung zur Carboxyl-Gruppe in der *α*-Sulfaminmesitylensäure einnimmt (Jacobsen). In der Bildungsweise der *α*-Sulfaminmesitylensäure durch Oxydation des Mesitylensulfamids liegt ein Beispiel vor, in dem die neben der Sulfamin-Gruppe stehende Methyl-Gruppe nicht durch die erstere vor der Oxydation geschützt wurde. Durch weitere Oxydation der *α*-Sulfaminmesitylensäure entsteht die später abzuhandelnde Sulfaminuvitinsäure, die aus den Salzen als inneres Anhydrid abgeschieden wird, welches bei 270—272° schmilzt.

Salze. Das Calciumsalz: $[C_6H_2(CH_3)_2SO_2.NH_2.CO_2]_2Ca + 5H_2O$ (Jacobsen), $+ 6H_2O$ (Hall und Remsen), ist sehr leicht löslich und schiesst aus der fast syrupdicken Lösung in glasglänzenden, in der Hitze verwitternden Prismen an. Das Baryumsalz: $[C_9H_{10}SNO_4]_2Ba + 3H_2O$, krystallisirt in halbkugeligen Gruppen langer, seideglänzender Nadeln, die ziemlich leicht löslich sind und über 100° ohne sichtbare Veränderung ihr Krystallwasser verlieren. 100 Th. Wasser lösen

---

[1] Berl. Ber. (1877) **10**, 1039.

[2] Ibid. (1879) **12**, 604. Ann. Ch. (1880) **206**, 167.

[3] Berl. Ber. (1881) **14**, 1204 Ref. Americ. Ch. J. (1880) **2**, 134.

bei 0° 3,27 Th., bei 20—22° 14 Thl. Salz. Das Kupfersalz: $[C_9H_{10}SNO_4]_2Cu + 3H_2O$ (Jacobsen), $+ 4H_2O$ (Hall und Remsen), bildet seideglänzende, hellblaue Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind und sich in Kalilauge mit dunkelblauer Farbe lösen. Das Natriumsalz ist sehr leicht löslich. Die concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus langen, seideglänzenden Nadeln bestehenden Krystallmasse. Die Natriumsalzlösung giebt mit löslichen Salzen von Magnesium, Mangan, Zink und Cadmium keine Fällung, mit Eisenchlorid einen hellbraunen Niederschlag, mit neutralem Bleiacetat keine Fällung, wohl aber mit Bleinitrat und basischem Bleiacetat weisse Niederschläge, die von neutralem Bleiacetat leicht aufgenommen werden. Quecksilberchlorid giebt in der einigermassen concentrirten Lösung einen in der Hitze ziemlich leicht löslichen Niederschlag. Mercurinitrat liefert eine flockige, ganz unlösliche Fällung. Das Silbersalz: $C_9H_{10}SNO_4Ag$ (Hall und Remsen), ist in heissem Wasser etwas löslich und scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, rhombischen Blättchen aus.

α-Sulfamin-mesitylensäureamid: $C_6H_2\begin{cases}CO.NH_2\\SO_2.NH_2\\(CH_3)_2\end{cases}$, soll nach Remsen und Broun entstehen, wenn man das Kaliumsalz des Chromsäureoxydationsproductes von Mesitylensulfamid nacheinander mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak behandelt. Es krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 287—288°, löst sich sehr schwer in kochendem Wasser und wird von concentrirter Salzsäure nicht zerlegt.

β- oder p-Sulfomesitylensäure entsteht nach Remsen und Broun gleichzeitig mit der α- oder o-Sulfomesitylensäure. Das Calciumsalz: $[C_9H_8SO_5]_2Ca + 4H_2O$, ist leichter löslich als das Calciumsalz der o-Sulfomesitylensäure.

β- oder p-Sulfamin-mesitylensäure[1]): $C_6H_2\begin{cases}[1]COOH\\[3]CH_3\\[4]SO_2.NH_2\\[5]CH_3\end{cases}$. Wie oben bereits angegeben, bildet sich diese Säure gleichzeitig mit der isomeren α-Verbindung durch Oxydation des Mesitylensulfamids.

Darstellung. 100 grm Sulfamid werden unter Zusatz von 50 grm Kali in 2 Liter Wasser gelöst, dieser Lösung allmählich eine warme Lösung von 200 grm Kaliumpermanganat in 3 Liter Wasser zugesetzt und das Gemisch etwa 12 Stunden lang bei einer Temperatur von 50—60° erhalten. Aus der vollständig entfärbten, vom Manganoxyd abfiltrirten und eingeengten Flüssigkeit fällt man das Gemenge der beiden Sulfaminsäuren, die man durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder mit Hülfe der Calciumsalze von einander trennt.

Die β-Sulfamin-mesitylensäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem aber sehr viel leichter löslich als die α-Sulfaminsäure. Sie bildet feine, krystallwasserfreie Nadeln, die sich in Alkohol und Aether leicht, in Chloroform sehr wenig lösen und unter Zersetzung bei 276° schmelzen. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure geht auch die β-Sulfaminmesitylen-

[1]) Jacobsen, Berl. Ber. (1879) **12**, 604. Ann. Ch. (1880) **206**, 174.

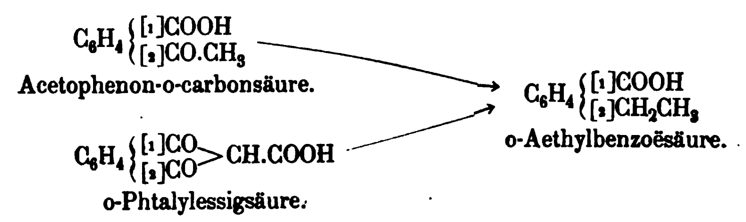
säure in Mesitylensäure über. Bei gelindem Schmelzen mit Kalihydrat liefert die β-Säure eine ihr entsprechende Oxysäure; die auf diesem Weg entdeckte β-Oxymesitylensäure wird später abgehandelt. Durch weitere Oxydation der β-Sulfamin-mesitylensäure entsteht dieselbe Sulfamin-uvitinsäure, die aus der α-Sulfamin-mesitylensäure erhalten wird und deren Constitution durch diese beiden Bildungsweisen bekannt geworden ist.

Salze. Das Calciumsalz: $[C_6H_2(CH_3)_2SO_2.NH_2.CO_2]_2Ca + 2H_2O$, ist in der Kälte erheblich weniger leicht löslich als das Salz der o-Sulfamin-mesitylensäure und krystallisirt in derben, glasglänzenden Prismen. Das Baryumsalz: $[C_9H_{10}SNO_4]_2Ba + 2H_2O$, bildet lange, sternförmig gruppirte Nadeln, die sich in heissem Wasser leicht lösen, während 100 Th. Wasser von 0° nur 2,05 Th. Salz aufnehmen. Das Kupfersalz: $[C_9H_{10}SNO_4]_2Cu + 2H_2O$, ist selbst in heissem Wasser wenig löslich, es bildet aus heisser Lösung abgeschieden kleine, monokline Prismen von lebhaft ultramarinblauer Farbe. Das Natriumsalz krystallisirt erst aus sehr concentrirter Lösung in langen, spiessigen Nadeln. Seine Lösung zeigt folgende Reactionen: Magnesium-, Zink-, Cadmium-, Mangansalze keine Fällung; Eisenchlorid, hellbrauner Niederschlag; Bleinitrat und neutrales Bleiacetat flockiger, in heissem Wasser und dem Ueberschuss des letzteren Fällungsmittels löslicher Niederschlag; Quecksilberchlorid in heissem Wasser lösliche, in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirende Fällung; Mercurinitrat, flockige, ganz unlösliche Fällung; Silbernitrat, flockiger, aus viel heissem Wasser in langen Nadeln krystallisirender Niederschlag.

Aethylphenyl-ameisensäuren. 2258.

Von den drei der Theorie nach denkbaren isomeren Aethylbenzoësäuren sind bis jetzt zwei bekannt geworden, die Ortho- und die Para-äthylbenzoësäure.

o-Aethylbenzoësäure, o-Aethylphenyl-ameisensäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [2]C_2H_5\end{matrix}\right.$. Diese Säure erhielten Gabriel und Michael[1]) durch Reduction der Acetophenon-o-carbonsäure. 0,5 grm der Ketonsäure werden mit 0,5 grm rothen Phosphors und 5 grm Jodwasserstoffsäure (Sdep. 127°) 4 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich Krystalle der o-Aethylbenzoësäure ab. Aus der Phtalylessigsäure wird der Körper unter denselben Bedingungen gewonnen.



Aus der heissen alkoholischen Lösung der o-Aethylbenzoësäure fallen beim Versetzen mit Wasser Oeltröpfchen aus, die zu breiten, der Benzoë-

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 2206.

säure ähnlichen Platten und Schüppchen erstarren, deren Schmp. bei 62° liegt. Das Silbersalz: $C_9H_9O_2Ag$, krystallisirt aus warmen Lösungen in langen, feinen Nadeln.

p-Aethylbenzoësäure, p-Aethylphenyl-ameisensäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [4]C_2H_5\end{matrix}\right.$. Diese Säure wurde von Fittig und König[1]) bei der Oxydation von synthetischem p-Diäthylbenzol (Sdep. 181—182°) mit verdünnter Salpetersäure (1 Volum Säure von 1,39 spec. Gew. mit 2½ Vol. Wasser) erhalten. Nach zwei- bis dreitägigem Kochen am Rückflusskühler ist die Reaction in der Regel beendigt, man verdünnt stark mit Wasser, treibt die Aethylbenzoësäure mit den Wasserdämpfen über und befreit sie durch Erhitzen mit etwas Zinn und concentrirter Salzsäure von etwa vorhandenen Nitroproducten der später zu beschreibenden Mononitro-p-äthyl-benzoësäure und einer höher als diese schmelzenden, in Nadeln krystallisirenden Substanz, die Dinitro-p-äthylbenzoësäure zu sein scheint (Aschenbrandt und Jannasch[2]). Durch Auflösen in kohlensaurem Natron, Wiederausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie rein. Identisch mit der durch Oxydation von p-Diäthylbenzol erhaltenen Säure ist die von Kekulé und Thorpe[3]) synthetisch durch Behandlung von p-Bromäthylbenzol mit Kohlensäure und Natrium gewonnene Säure. Bei weiterer Oxydation geht die p-Aethylbenzoësäure in p-Phtalsäure (Terephtalsäure) über (Fittig und König), während durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure eine Mononitro-p-äthylbenzoësäure erhalten wird (Aschenbrandt und Jannasch).

Eigenschaften. Die reine p-Aethylbenzoësäure zeigt im Aeusseren sehr viel Aehnlichkeit mit der Benzoësäure, sie krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in farblosen, glänzenden Blättchen, aus Alkohol in kleinen Prismen. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem leichter löslich, aber bei weitem nicht so leicht wie Benzoësäure. Sie schmilzt unter heissem Wasser und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 110—111°, sie sublimirt unzersetzt schon bei niedriger Temperatur.

Salze. Das p-äthylbenzoësaure Silber: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COOAg\\ [4]C_2H_5\end{matrix}\right.$, ist ein weisser, in viel heissem Wasser löslicher Niederschlag. Beim Erkalten der wässrigen Lösung krystallisirt es in feinen, glänzenden Nadeln. Das äthylbenzoësaure Calcium: $(C_9H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$, krystallistirt in federförmigen, zu grossen Büscheln vereinigten, farblosen, glänzenden Nadeln, die in Wasser, namentlich in siedendem, leicht löslich sind. Das äthylbenzoësaure Baryum: $(C_9H_9O_2)_2Ba + 2H_2O$, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in feinen, concentrisch vereinigten Blättchen, die im Exsiccator verwittern. Das äthylbenzoësaure Kupfer: $(C_9H_9O_2)_2Cu$, ist ein hellgrüner, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag, den Kupfervitriollösung in der verdünnten Lösung von äthylbenzoësaurem Natrium erzeugt.

---

[1]) Ann. Ch. (1867) **144**, 290.
[2]) Berl. Ber. (1879) **12**, 1304.
[3]) Ibid. (1869) **2**, 421.

Mononitro-p-äthylbenzoësäure[1]) (Mononitro-p-äthylphenylameisensäure): $C_6H_3(NO_2)\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [4]C_2H_5\end{matrix}\right.$. Trägt man p-Aethylbenzoësäure in kalt gehaltene, rauchende Salpetersäure ein, giesst nach einigen Stunden die Lösung in Wasser, so fällt, ohne dass fassbare Nebenproducte sich bilden, die Mononitrosäure aus.

Um die Mononitro-p-äthylbenzoësäure rein zu erhalten, löst man sie, nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, in kochendem Wasser auf, aus dem sie beim Erkalten in langen, feinen, sofort constant bei 155—156° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Sie färbt sich am Licht gelblich, sublimirt, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, aus welchen Lösungsmitteln sie sich in concentrisch aneinander gelagerten Prismengruppen erhalten lässt. Die Stellung der Nitro-Gruppe ist noch unbekannt.

Salze. Mononitro-p-äthylbenzoësaures Natrium: $C_6H_3(NO_2)\left\{\begin{matrix}[1]COONa\\ [4]C_2H_5\end{matrix}\right. + 2H_2O$, krystallisirt in grossen, glänzenden, in Wasser leicht löslichen Blättern. Das Calciumsalz: $[C_9H_8(NO_2)O_2]_2Ca + 2H_2O$, bildet breite, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Das Strontiumsalz: $[C_9H_8(NO_2)O_2]_2Sr + 4H_2O$, krystallisirt in perlmutterglänzenden, schwach gelblich gefärbten Blättern. Nitro-äthylbenzoësaures Baryum: $[C_9H_8(NO_2)O_2]_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättchen, die sich zu nadelartigen Krystallbüscheln aneinanderreihen. Calcium-, Strontium- und Baryumsalz sind in Wasser ziemlich schwer löslich.

Methylphenylessigsäuren: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2.COOH\\ CH_3\end{matrix}\right.$. 2259.

Von den drei denkbaren Methylphenylessigsäuren ist nur eine etwas genauer bekannt, eine zweite, die p-Methylphenylessigsäure, hat wahrscheinlich Cannizzaro[2]) unter Händen gehabt, ohne sie jedoch zu beschreiben.

m-Methylphenyl-essigsäure, m-Methyl-α-toluylsäure, Homo-α-toluylsäure (α-Xylylsäure): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.COOH\\ [3]CH_3\end{matrix}\right.$ (?). Nach Vollrath[3]) entsteht beim Kochen von Chlortolyl (Sdep. 193°) mit alkoholischem Cyankalium und Einwirkung von Kalihydrat auf das nicht isolirte Nitril das Kaliumsalz der α-Xylylsäure. Durch Behandlung der mit Salzsäure gefällten Säure mit Kalkmilch, Reinigung des Kalksalzes und Abscheidung der Säure aus demselben wird die m-Methylphenyl-essigsäure, aus Wasser umkrystallisirt, in breiten, atlasglänzenden Nadeln erhalten, die bei 42° schmelzen und in Wasser sehr löslich sind.

Die Constitution der Säure ist noch nicht mit völliger Sicherheit festgestellt, aber folgende Thatsachen führen dazu, sie vorläufig als m-Methylphenyl-essigsäure anzusehen. Das als Ausgangskörper dienende Chlortolyl wurde durch Einwirkung

---

[1]) Aschenbrandt und Jannasch, Berl. Ber. (1879) **12**, 1304.
[2]) Ann. Ch. (1862) **124**, 256.
[3]) Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 489. Ann. Ch. (1867) **144**, 265.

von Chlor auf siedendes Steinkohlentheerxylol erhalten. In neuerer Zeit hat sich ergeben, dass dieses Xylol vorzugsweise m-Xylol (Isoxylol) ist, folglich müssen aus dem gewöhnlichen Steinkohlentheerxylol vorzugsweise Metaderivate entstehen, also wird die α-Xylylsäure sehr wahrscheinlich die m-Methylphenyl-essigsäure sein, da sie in der Art, wie es die folgende Zusammenstellung zeigt, mit dem m-Xylol verknüpft ist:

$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_3\\ [3]CH_3\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2Cl\\ [3]CH_3\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2CN\\ [3]CH_3\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2COOH\\ [3]CH_3\end{cases}$
m-Xylol (Isoxylol).	m-Xylolchlorid (Chlortolyl).	m-Xylolcyanid (α-Xylylsäurenitril).	α-Xylylsäure (m-Methylphenyl-essigsäure).

Das Calciumsalz: $(C_9H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$, bildet in Wasser leicht lösliche, dem benzoësauren Calcium sehr ähnliche Nadeln. Das Silbersalz: $C_9H_9O_2Ag$, durch Fällen des Calciumsalzes mit Silberlösung erhalten, ist ein weisser, gallertartiger Niederschlag, der sich am Lichte leicht schwärzt.

p-Methylphenylessigsäure ist offenbar die Säure gewesen, welche Cannizzaro aus dem ölförmigen Cyanid des p-Tolylalkohols (§. 1990) durch alkoholisches Kali und Zersetzung des entstandenen Kaliumsalzes mit Salzsäure erhielt.

2260. Phenylpropionsäuren: $C_6H_5.C_2H_4.CO_2H$.

Die Theorie lässt die Existenz von zwei isomeren Phenylpropionsäuren als denkbar erscheinen und zwei derartige Säuren sind bekannt. Ueberträgt man die für die halogensubstituirten Propionsäuren eingeführte Nomenclatur auf die Phenylpropionsäuren, so ist die eine Säure als α-, die andere als β-Phenylpropionsäure zu bezeichnen; bei der ersteren vertritt die Phenyl-Gruppe ein Wasserstoffatom der mittelständigen CH_2-Gruppe, bei der letzteren ein Wasserstoffatom der endständigen CH_3-Gruppe der Propionsäure.

Für die Säuren mit einer aus drei Kohlenstoffatomen bestehenden Seitenkette liegt zum ersten Male die Möglichkeit vor, dass sie sich aus wasserstoffärmeren ungesättigten Säuren, die also in der Seitenkette mehrfach gebundene Kohlenstoffatome enthalten, bilden können. In der That hat man aus den später abzuhandelnden, schon länger bekannten Phenylacrylsäuren die beiden Phenylpropionsäuren dargestellt, die β-Phenylpropionsäure aus der β-Phenylacryl- oder Zimmtsäure und die α-Phenylpropionsäure aus der α-Phenylacryl- oder Atropasäure und man bezeichnet daher die erstere häufig als Hydrozimmtsäure, die letztere als Hydratropasäure:

$C_6H_5.CH = CH.COOH$ β-Phenylacrylsäure oder Zimmtsäure.	$\longrightarrow$	$C_6H_5.CH_2.CH_2.COOH$ β-Phenylpropionsäure oder Hydrozimmtsäure.
$C_6H_5.C\begin{matrix}<COOH\\ \lessdot CH_2\end{matrix}$ α-Phenylacrylsäure oder Atropasäure.	$\longrightarrow$	$C_6H_5.CH<\begin{matrix}COOH\\ CH_3\end{matrix}$ α-Phenylpropionsäure oder Hydratropasäure.

Eine Reihe synthetischer Bildungsweisen, die bei den Säuren mit ein oder zwei Kohlenstoffatome enthaltenden Seitenketten keine Analogie finden konnten, führten zu der einen der beiden Phenylpropionsäuren und werden folglich erst bei dieser Säure abgehandelt, die eben jener Synthesen halber auch Benzylessigsäure genannt wird.

Hydrozimmtsäure. 2261.

β-Phenylpropionsäure, Hydrozimmtsäure, Benzylessigsäure (Homotoluylsäure, Cumoylsäure): $C_6H_5.CH_2.CH_2.COOH$. Die Hydrozimmtsäure findet sich nach A. W. Hofmann [1]) in Form ihres Nitrils im ätherischen Oel der gewöhnlichen Brunnenkresse, Nasturtium officinale (vergl. §. 1966). E. Salkowski und H. Salkowski [2]) wiesen bei der Pankreasverdauung des Eiweisses, Stöckly [3]) bei der Fäulniss des Rinderhirns das Auftreten von Hydrozimmtsäure nach. Entdeckt wurde die Hydrozimmtsäure von Alexejeff und Erlenmeyer [4]) bei dem Versuch, durch nascirenden Wasserstoff aus Natriumamalgam und Wasser die von Bertagnini aus Benzaldehyd und Acetylchlorid synthetisch dargestellte Zimmtsäure oder β-Phenylacrylsäure an der Stelle der doppelten Bindung wieder zu spalten. Sie bezeichneten die neue Säure als Homotoluylsäure. Swarts [5]) fand die von ihm Hydrozimmtsäure genannte β-Phenylpropionsäure als secundäres Reactionsproduct bei der Synthese der Zimmtsäure aus Bromstyrol, Kohlensäure und Natrium. Durch Behandlung der Zimmtsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 100° im geschlossenen Rohr erhielt Popoff [6]) die Hydrozimmtsäure.

Die Zimmtsäure addirt leicht Bromwasserstoff und Brom. Aus der durch letzteres Reagens gebildeten Phenyldibrompropionsäure können durch Abspaltung von Bromwasserstoff zwei isomere monogebromte Zimmtsäuren erhalten werden. Alle diese Körper liefern, mit überschüssigem Natriumamalgam und Wasser behandelt, die Hydrozimmtsäure (A. Schmitt [7]), Glaser [8]), ähnlich wie aus Monobrommaleïnsäure, Monobromfumarsäure und den beiden Dibrombernsteinsäuren unter den gleichen Bedingungen die gewöhnliche Bernsteinsäure entsteht. Durch Oxydation des der Hydrozimmtsäure entsprechenden β-Phenyl-normalpropylalkohols (§. 1992) mit Chromsäure und Eisessig erhielten Fittig und Rügheimer [9]) die β-Phenyl-propionsäure.

Synthetisch ist die Hydrozimmtsäure zuerst von Fittig und Kiesow [10])

---

1) Berl. Ber. (1874) **7**, 520.
2) Ibid. (1879) **12**, 107, 649.
3) J. pr. Ch. (1881) [2] **24**, 17.
4) Ann. Ch. (1862) **121**, 375. Zeitschr. f. Ch. (1862) **5**, 170.
5) Ann. Ch. (1866) **137**, 230.
6) Zeitschr. f. Ch. (1865) N. F. **1**, 111.
7) Ann. Ch. (1863) **127**, 329.
8) Ibid. (1867) **143**, 335, 339. Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 699.
9) Ann. Ch. (1874) **172**, 122.
10) Ibid. (1870) **156**, 249.

durch eine Reaction erhalten worden, die ganz analog der Bildung der α-Toluylsäure aus Benzylcyanid erfolgt, nämlich durch Verseifung des aus dem primären α-Tolylalkohol (§. 1991) dargestellten Cyanids, des Nitrils der Hydrozimmtsäure.

Von ganz besonderem Interesse sind weiter drei synthetische Bildungsweisen, die der Natur der Ausgangsmaterialien nach erst bei Säuren, die eine mindestens aus drei Kohlenstoffatomen bestehende Seitenkette enthalten, möglich sind und von denen zwei schon §. 2019 4) m) n) kurz erörtert wurden.

a) Aus dem Essigsäure-benzyläther (§. 1970) entsteht durch Einwirkung von Natrium der Benzyläther der β-Phenylpropionsäure oder Hydrozimmtsäure. Bei dieser Reaction bildet sich also nicht, wie man nach Analogie des Verhaltens von Essigsäure-äthyläther hätte erwarten sollen, der dem Acetessigsäure-äthyläther entsprechende Acetessigsäure-benzyläther unter Abspaltung von Benzylalkohol, sondern das Radical Benzyl tritt an Stelle eines Wasserstoffatoms der CH_3-Gruppe der Essigsäure, während sich Natriumacetat bildet (Conrad und Hodgkinson [1]).

$$4CH_3.COO.CH_2.C_6H_5 + Na_2 = \begin{array}{l} 2CH_3.COONa + H_2 \\ + 2C_6H_5.CH_2.CH_2.COO.CH_2.C_6H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COO.C_7H_7 \\ CH_2H \\ | \\ COO.C_7H_7 \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ = \\ \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOH \\ CH_2.C_7H_7 \\ | \\ COO.C_7H_7 \end{array}$$

b) Aus dem Acetessigäther lässt sich unter gleichzeitiger Einwirkung von Natriumäthylat und Benzylchlorür der Benzylacetessigäther darstellen, welcher durch geeignete Behandlung in Benzylessigsäure übergeführt werden kann.

$$\begin{array}{l} CO.CH_3 \\ | \\ CH_2.COO.C_2H_5 \end{array} + C_2H_5.ONa = \begin{array}{l} CO.CH_3 \\ | \\ CHNa.COO.C_2H_5 \end{array} + C_2H_5.OH$$

$$\begin{array}{l} CO.CH_3 \\ | \\ CHNa.COO.C_2H_5 \end{array} + C_6H_5.CH_2Cl = \begin{array}{c} CO.CH_3 \\ | \\ C_6H_5.CH_2.CH.COO.C_2H_5 \end{array} + NaCl.$$

Zum Verständniss der über diese Synthese vorliegenden, nicht völlig durchsichtigen Angaben mag daran erinnert werden, dass im Acetessigäther die zwei Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe successive durch Alkoholradicale ersetzbar sind. Zunächst entsteht der Mononatriumacetessigäther, und erst nachdem das in dieser Verbindung enthaltene Natriumatom durch ein Alkohlradical, z. B. Benzyl, ausgetauscht ist, wird das zweite Wasserstoffatom durch Natrium ersetzbar, welches abermals durch ein Alkoholradical, z. B. Benzyl, vertreten werden kann, so dass man nacheinander den Monobenzylacetessigäther und den Dibenzylacetessigäther erhält.

$$\begin{array}{c} CO.CH_3 \\ | \\ C_6H_5.CH_2.CH.COO.C_2H_5 \\ \text{Monobenzylacetessigäther.} \end{array} \qquad \begin{array}{c} CO.CH_3 \\ | \\ (C_6H_5.CH_2)_2C.COO.C_2H_5 \\ \text{Dibenzylacetessigäther.} \end{array}$$

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 254. Ann. Ch. (1878) **198**, 307.

Mit alkoholischer oder verdünnter Kalilauge gehen die Acetessigäther in Ketone, mit wässriger concentrirter Kalilauge unter Abspaltung der Acetylgruppe in Form von Kaliumacetat, in Säuren über:

$C_6H_5.CH_2.CH_2.COOH$ Monobenzylessigsäure. Hydrozimmtsäure.

$(C_6H_5.CH_2)_2CH.COOH$ Dibenzylessigsäure.

Lydia Sesemann [1]) giebt nun an, auf folgende Weise Benzylessigsäure erhalten zu haben: Das directe Einwirkungsproduct von Natrium auf Essigäther wurde mehrere Stunden mit Benzylchlorid auf 200° erhitzt. Aus der Reactionsmasse schied sich durch Behandlung mit Wasser ein Oel ab, welches bei der fractionirten Destillation eine bei 240—260° siedende Flüssigkeit ergab. Diese Fraction lieferte mit Kali verseift Benzylessigsäure oder Hydrozimmtsäure, während die über 300° siedende Fraction mit Kali zu der später abzuhandelnden Dibenzylessigsäure führte. Ehrlich [2]) wiederholte diesen Versuch mit der Abänderung, dass er von fertig gebildetem Acetessigäther ausging, mittelst Natrium die Mononatriumverbindung darstellte und auf diese Benzylchlorid wirken liess. Er behauptet, der Benzylacetessigäther destillire nicht unzersetzt und liefere mit alkoholischem Kali keine Monobenzylessigsäure, sondern Methyl-phenyläthylketon neben Dibenzylessigsäure. Conrad [3]) wies jedoch später nach, dass der Benzylacetessigäther, den Ehrlich unter Händen hatte, keine reine Substanz war, denn der reine Benzylacetessigäther, aus Acetessigäther, Natriumäthylat und Benzylchlorid bereitet, siedet constant und unzersetzt bei 276°.

Ueber die Verseifung dieses Aethers zu Monobenzylessigsäure macht Conrad keine Angaben, aber der Benzylacetessigäther wird sich wohl in dieser Hinsicht analog wie der homologe Methylbenzylacetessigäther verhalten und mit concentrirter, wässriger Kalilauge die Benzylessigsäure ergeben.

c) Den Malonsäure-äthyläther kann man mit alkoholischer Natriumäthylatlösung und Benzylchlorür in Benzylmalonsäureäther überführen. Die freie Benzylmalonsäure spaltet sich nach Conrad [4]) beim Erhitzen auf 180° in Kohlensäure und Benzylessigsäure oder Hydrozimmtsäure, analog wie Malonsäure in Essigsäure und Isobernsteinsäure, in Methylessigsäure oder Propionsäure und Kohlensäure:

$$CH_2<^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} + C_2H_5.ONa = CHNa<^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} + C_2H_5.OH$$

$$CHNa<^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} + C_6H_5.CH_2Cl = C_6H_5CH_2CH<^{COOH}_{COOH} + NaCl$$

$$C_6H_5.CH_2CH<^{COOH}_{COOH} - CO_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.COOH.$$

Darstellung. Man suspendirt gepulverte Zimmtsäure in der 20—30fachen Menge Wasser und setzt zuerst so viel festes Natriumamalgam zu, dass auf ein Molecül Zimmtsäure ein Atom Natrium kommt. Man schüttelt so lange, bis das

---

[1]) Berl. Ber. (1873) **6**, 1085, (1877) **10**, 758.

[2]) Ibid. (1874) **7**, 690. Ann. Ch. (1877) **187**, 11.

[3]) Berl. Ber. (1878) **11**, 1056.

[4]) Ibid. (1879) **12**, 752.

Quecksilber ganz flüssig geworden ist und die Flüssigkeit neutral oder schwach alkalisch reagirt. Alsdann setzt man eine zweite, etwas mehr als die erste Portion betragende Menge Amalgam hinzu und schüttelt wieder, bis das Quecksilber vollkommen flüssig ist. Unter öfterem Umschütteln lässt man alsdann die Reaction so lange fortdauern, bis sich Wasserstoffgas in regelmässigen Blasen entwickelt. Die mit Schwefelsäure als Oel ausgefällte Säure erstarrt alsbald zu einem spröden Kuchen, der zerrieben und ausgewaschen wird. Die in den Waschflüssigkeiten gelöste Säure gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether (Erlenmeyer [1]). Sehr bequem lässt sich die Hydrozimmtsäure gewinnen, indem man einen Theil Zimmtsäure mit vier Theilen Jodwasserstoffsäure (Sdep. 127°) unter Zusatz von einem Dritttheil rothen Phosphors etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Auf der fast farblosen wässrigen Flüssigkeit schwimmt alsdann eine beim Erkalten erstarrende Oelschichte, die fast nur aus Hydrozimmtsäure besteht. Man löst die rohe Säure in Ammoniak, fällt mit Salzsäure und destillirt. Die Ausbeute beträgt 90 pct. der angewandten Zimmtsäure (Popoff; Gabriel und Zimmermann [2]).

Eigenschaften. Die Hydrozimmtsäure schmilzt bei 47°,5 und destillirt bei 280° (corr.) unzersetzt. Sie ist mit den Wasserdämpfen flüchtig, löst sich in Alkohol weit leichter wie in Wasser und schiesst aus ersterem in anscheinend monoklinen Krystallen an. Bei der Lösung der Säure in Alkohol wird dieselbe partiell ätherificirt, andrerseits wird reiner Hydrozimmtsäure-äthyläther schon durch die aus der Luft angezogene Feuchtigkeit wieder sauer. Die Säure löst sich ferner in gewöhnlichem Aether, in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig (Erlenmeyer [3]).

Umwandlungen. Wird die Hydrozimmtsäure mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure oxydirt, so entsteht vorzugsweise Benzoësäure, neben geringen Mengen eines nach Bittermandelöl riechenden Oels. Durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium befreit man das Oel von Spuren vorhandenen Benzaldehyds, alsdann besitzt das rückständige Oel einen salbeiähnlichen Geruch und siedet etwa bei 170°, allein es gelang bis jetzt nicht, seine Natur festzustellen (Erlenmeyer [4]). Bei der Destillation der Hydrozimmtsäure mit Kalkhydrat oder Natronkalk entsteht vorzugsweise wahrscheinlich Toluol; beim Schmelzen mit Kalihydrat Benzoësäure (Erlenmeyer [5]), mit Natronhydrat Benzol und Diphenyl (Barth und Schreder [6]). Im Organismus geht die Hydrozimmtsäure in Hippursäure (§. 2060) über (E. Salkowski und H. Salkowski [7]), während die Phenylessigsäure die Phenylacetursäure ergiebt (§. 2225). Leitet man bei 160° in die geschmolzene Hydrozimmtsäure Brom, so geht dieselbe unter Bildung

[1]) Ann. Ch. (1866) **137**, 328.
[2]) Berl. Ber. (1880) **13**, 1680.
[3]) Ann. Ch. (1866) **137**, 330.
[4]) l. c. 336.
[5]) l. c. 338.
[6]) Berl. Ber. (1879) **12**, 1254.
[7]) Ibid. (1879) **12**, 654.

von Bromwasserstoff in Zimmtsäure über (Glaser [1]), während Brom in der Kälte vorzugsweise p-Bromhydrozimmtsäure liefert (Glaser [2]), Göring [3]). Beim Behandeln von Hydrozimmtsäure mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte entsteht vorzugsweise p-Nitrohydrozimmtsäure (Glaser und Buchanan [4]), daneben auch o-Nitrohydrozimmtsäure (Beilstein und Kuhlberg [5]); trägt man indessen kleine Mengen Hydrozimmtsäure in concentrirte rauchende Salpetersäure ein, die auf dem Wasserbad fast zum Sieden erhitzt oder mit concentrirter Schwefelsäure versetzt wird, so resultirt o-p-Dinitrohydrozimmtsäure (Gabriel und Zimmermann [6]). Nordhäuser Schwefelsäure verwandelt die Hydrozimmtsäure vorwiegend in p-Sulfohydrozimmtsäure (de Koninck [7]), Braunstein [8]), daneben scheint etwas o-Sulfohydrozimmtsäure und Disulfohydrozimmtsäure aufzutreten.

Salze. Hydrozimmtsaures Silber [9]): $C_6H_5.CH_2.CH_2.COOAg$, dargestellt durch Kochen von kohlensaurem Silber mit einer wässrigen Lösung von Hydrozimmtsäure bis zur Neutralisation, bildet farblose, perlmutterglänzende, lichtempfindliche Blättchen. Das hydrozimmtsaure Kalium: $C_9H_9O_2K$, krystallisirt in breiten, glänzenden, sehr leicht löslichen Nadeln. Das hydrozimmtsaure Calcium: $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$ (Erlenmeyer), $+ 1^1/_2H_2O$ (Fittig und Kiesow [10]), krystallisirt in sternförmig gruppirten, breiten, glänzenden Nadeln oder bei langsamem Verdunsten seiner Lösung in grossen, fast rechtwinkligen Tafeln. Das hydrozimmtsaure Baryum: $(C_9H_9O_2)_2Ba + 2H_2O$, wird in breiten, ziemlich leicht löslichen Nadeln erhalten. Hydrozimmtsaures Kupfer: $(C_9H_9O_2)_2Cu$, bildet, durch Fällen dargestellt, ein blaugrünes Pulver, das in Wasser sehr schwer löslich ist. Hydrozimmtsaures Blei: $(C_9H_9O_2)_2Pb + H_2O$, wird durch Fällen von hydrozimmtsaurem Kalium mit essigsaurem Blei und Umkrystallisiren des Niederschlages in feinen, verfilzten Nadeln erhalten, die schon bei 79° nach vorhergegangener Erweichung schmelzen. Hydrozimmtsaures Mangan, durch Sättigen von Hydrozimmtsäure mit kohlensaurem Mangan dargestellt, ist vollkommen farblos ohne jeden Stich ins Röthliche.

Die Lösung des hydrozimmtsauren Kaliums wird nicht gefällt von Chlorcalcium, Chlorbaryum, Chlormagnesium, salpetersaurem Nickel und Kobalt und von schwefelsaurem Mangan; sie wird gefällt durch Silbernitrat, Kupfernitrat, Eisenchlorid (isabellenfarbig), Chromchlorid (hellgrün, beim Kochen graugrün), Bleiacetat. Der mit schwefelsaurem Zink entstehende käsige Niederschlag verschwindet beim Erwärmen, ebenso der durch Quecksilberchlorid erzeugte.

---

[1]) Ann. Ch. (1867) **143**, 345.
[2]) Ibid. (1867) **143**, 341. Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 698.
[3]) Ch. C. (1877) 795.
[4]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 193; vergl. Baeyer, Berl. Ber. (1879) **12**, 460.
[5]) Ann. Ch. (1872) **163**, 132.
[6]) Berl. Ber. (1879) **12**, 600.
[7]) Inaug.-Dissert., Bonn 1870.
[8]) Inaug.-Diss. München 1876; vergl. Göring, Ch. C. (1877) 793.
[9]) Erlenmeyer, Ann. Ch. (1866) **137**, 331—334.
[10]) Ann. Ch. (1870) **156**, 250.

Aether der Hydrozimmtsäure[1]).

Hydrozimmtsäure-methyläther: $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2.CH_3$, wird dargestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von gleichen Theilen Hydrozimmtsäure und Methylalkohol. Nach eintägigem Stehen wird er durch Zusatz von Wasser abgeschieden, mit Kalkwasser und destillirtem Wasser gewaschen, getrocknet und rectificirt. Der Methyläther bildet eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei 238—239° (corr.) siedet und bei 0° ein spec. Gew. von 1,0455, bei 49° von 1,0180 besitzt.

Hydrozimmtsäure-äthyläther: $C_8H_9.CO_2.C_2H_5$, farblose, stark lichtbrechende, ananasähnlich, aber zugleich betäubend riechende Flüssigkeit, die bei 247—249° (corr.) siedet und bei 0° ein spec. Gew. von 1,0343, bei 49° von 0,9925 besitzt. Die Molecularrefraction dieses Aethers wurde von Brühl[2]) untersucht.

Hydrozimmtsäure-amyläther: $C_8H_9.CO_2.C_5H_{11}$. Zur Darstellung dieses Aethers wurde ein bei 132° siedender Amylalkohol verwendet. Der bei 291—293° siedende Aether zeigt einen sehr schwachen, aber eigenthümlich betäubenden Geruch, er besitzt bei 0° ein spec. Gew. von 0,9807, bei 49° von 0,9520.

Hydrozimmtsäure-benzyläther, Hydrocinnameïn: $C_8H_9.CO_2.CH_2.C_6H_5$. Der Benzyläther der Hydrozimmtsäure wurde von Conrad und Hodgkinson[3]) mit Hülfe einer Reaction erhalten, nach der die Benzyläther verschiedener höherer Glieder der homologen Säurereihe, der die Hydrozimmtsäure angehört, dargestellt werden konnten (vergl. §§. 2298, 2304, 2305). Alle diese Benzyläther besitzen die Eigenschaft, sich sehr schwer verseifen zu lassen. Dieselben entstehen aus den beim Benzylalkohol beschriebenen Aethern des Benzylalkohols (§. 1970) mit den einbasischen Säuren der Essigsäurereihe bei der Einwirkung von Natrium; der Hydrozimmtsäure-benzyläther (vergl. §. 2261a) aus Essigsäure-benzyläther (§. 1970). Der so gewonnene Aether hat bei 21° ein spec. Gew. von 1,074, bezogen auf Wasser von 17°,5 als Einheit, siedet bei 290° und besitzt einen angenehmen Geruch. Beim Erhitzen mit Natrium liefert das Hydrocinnameïn Toluol und Zimmtsäure, zwei Substanzen, die folglich immer als Nebenproducte bei der Einwirkung von Natrium auf Benzylacetat beobachtet werden.

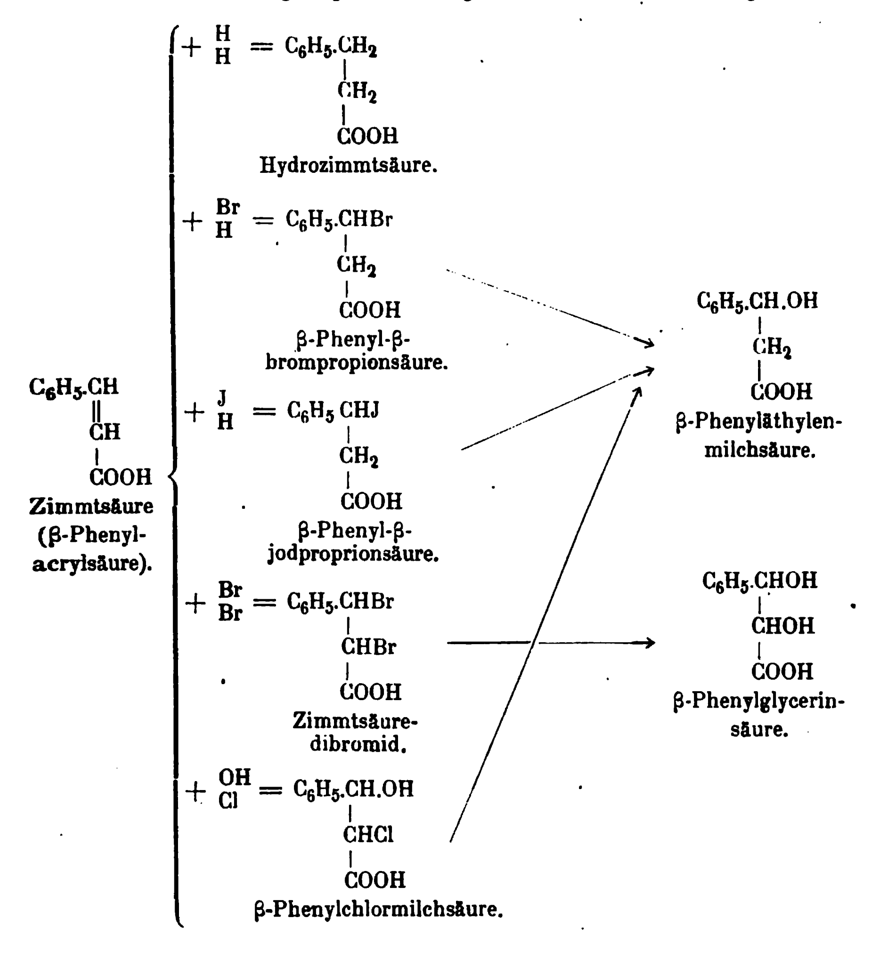
2262. Phenyläthylcyanid, Hydrozimmtsäurenitril: $C_6H_5.CH_2.CH_2.CN$. Das Phenyläthylcyanid war bereits 1870 bei der Synthese der Phenylpropionsäure aus dem Chlorid des primären α-Tolylalkohols (§. 1991) mit Cyankalium erhalten worden; allein da Fittig und Kiesow[4]) mit Umgehung der Reindarstellung direct das in alkoholischer Lösung vorhandene Nitril verseiften, so wurden seine Eigenschaften erst bekannt, als A. W. Hofmann[5]) dasselbe aus dem ätherischen Oel der gewöhnlichen Brunnenkresse (Nasturtium officinale) isolirte. Hofmann machte über das Nitril folgende Angaben: Es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, besitzt bei 18° das spec. Gew. 1,0014, siedet bei 261° (corr.) und liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Hydrozimmtsäure.

---

[1]) Erlenmeyer, Ann. Ch. (1866) **137**, 334.
[2]) Ann. Ch. (1879) **200**, 213. Berl. Ber. (1879) **12**, 2142.
[3]) Ann. Ch. (1878) **193**, 298, 320.
[4]) Ibid. (1870) **156**, 249.
[5]) Berl. Ber. (1874) **7**, 520.

Substituirte β-Phenylpropionsäuren. Je nachdem in der Hydrozimmtsäure Wasserstoffatome der fetten Seitenkette oder des aromatischen Restes durch andere einwerthige Atome oder einwerthige Atomgruppen ersetzt sind, entstehen zwei Hauptklassen von substituirten β-Phenylpropionsäuren. 2263.

1. In der Seitenkette substituirte Hydrozimmtsäuren. Diese Säuren werden bei dem hier befolgten System erst später abgehandelt, indem sie als Substanzen aufzufassen sind, bei denen eine aus 3 Kohlenstoffatomen bestehende unverzweigte Seitenkette gleichzeitig an dem endständigen und einem oder den beiden mittelständigen Kohlenstoffatomen Veränderungen erlitten haben. Da zu der letzteren Kategorie auch die ungesättigten Verbindungen gehören, wie Zimmtsäure, dem fast ausschliesslichen Ausgangsmaterial für die Darstellung der in der Seitenkette substituirten β-Phenylpropionsäuren, so finden die betreffenden Körper auf diese Art einen directeren Anschluss an die Zimmtsäure. Der Zusammenhang der wichtigsten hierher zu zählenden Verbindungen geht aus folgendem Schema zur Genüge hervor:



2. Im Benzolrest substituirte Hydrozimmtsäuren. Alle Säuren dieser Art sollen im Anschluss an die Hydrozimmtsäure selbst gebracht werden, mit alleiniger Ausnahme der Oxysäuren. Ihre Isomerie mit den Substanzen der ersten Kategorie ist, soweit dies nöthig erschien, im Princip bereits in den einleitenden Betrachtungen zu den aromatischen Substanzen entstanden durch Veränderung von nur einer Seitenkette (§. 1962) besprochen worden. Unter den zahlreichen Substanzen, die hierher gehören, ist besonders interessant das von Glaser entdeckte Hydrocarbostyril.

2264. Bromhydrozimmtsäuren.

Lässt man zu trockener Hydrozimmtsäure die berechnete Menge Brom (auf 1 Mol. Säure 1 Mol. Brom) tropfenweise unter Umschütteln zufliessen, und beendigt die Reaction auf dem Wasserbad, so gewinnt man aus der Reactionsmasse nach Glaser folgendermassen p-Bromhydrozimmtsäure: Man wäscht mit Wasser aus, entfernt durch etwas schweflige Säure überschüssiges Brom und krystallisirt entweder aus einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser, oder rectificirt im Vacuum. Göring bestätigte später die Angaben von Glaser, allein er constatirte, dass sowohl nach Glasers Verfahren, als nach seinem eigenen — er setzt das Brom auf einmal zu — nur $^1/_3$ der gebildeten Säure aus p-Bromhydrozimmtsäure besteht und dass sich gleichzeitig in beträchtlicher Menge mindestens noch eine isomere Bromhydrozimmtsäure bildet, deren Reindarstellung indess nicht gelang. Die p-Bromhydrozimmtsäure lässt sich aus heissem Schwefelkohlenstoff umkrystallisiren, was Göring als beste Reinigungsmethode empfiehlt. Gabriel und Zimmermann schlagen vor, einen Theil Hydrozimmtsäure in 60 Theilen heissem Wasser zu lösen und mit einer Lösung von 1,5 Theilen Brom in 50 Theilen Wasser zu vermischen. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle liefern, aus 50procentigem, heissem Alkohol umkrystallisirt, die reine p-Bromhydrozimmtsäure.

p-Bromhydrozimmtsäure, β-p-Bromphenylpropionsäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [4]Br\end{matrix}\right.$, wurde nicht nur durch directe Einwirkung von Brom auf Hydrozimmtsäure in der Kälte dargestellt (Glaser [1]), Göring [2]), Gabriel und Zimmermann [3]), sondern auch aus der der p-Nitrohydrozimmtsäure entsprechenden Amidosäure durch Erwärmen der salzsauren Diazoverbindung der letzteren mit rauchender Bromwasserstoffsäure erhalten (Buchanan und Glaser [4]). Aus verdünntem Alkohol oder aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, bildet die Säure platte, dünne, perlmutterglänzende Nadeln, die grosse Aehnlichkeit mit aus Wasser krystallisirter Benzoësäure haben und bei 136° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und

[1]) Ann. Ch. (1867) **148**, 341. Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 698.
[2]) Ch. C. (1877) 797.
[3]) Berl. Ber. (1880) **13**, 1683.
[4]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 197.

Benzol, aus welchen Lösungsmitteln sie in Nadeln oder gut ausgebildeten Prismen krystallisirt. Selbst in kochendem Wasser ist sie wenig löslich und scheidet sich beim Erkalten in sehr dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen ab. Im luftverdünnten Raume destillirt sie bei ca. 30 mm Druck, bei 250° unzersetzt (Glaser). Bei der Oxydation geht die p-Bromhydrozimmtsäure in p-Brombenzoësäure (§. 2101) über, wodurch nachgewiesen wurde, dass in ihr das Bromatom zur Seitenkette sich in Parastellung befindet (Buchanan und Glaser), eine Thatsache, die durch die Gewinnung der p-Bromhydrozimmtsäure aus p-Nitrohydrozimmtsäure ihre Bestätigung empfing. Behandelt man die p-Bromhydrozimmtsäure mit Nordhäuser Schwefelsäure, so geht sie in m-Sulfo-p-bromhydrozimmtsäure über (Göring).

Salze. p-Bromhydrozimmtsaures Silber: $C_9H_8BrO_2Ag$, bildet einen amorphen, in heissem Wasser etwas löslichen Niederschlag. Das Baryumsalz: $(C_9H_8BrO_2)_2.Ba$, durch Auflösen der freien Säure in Barytwasser und Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure dargestellt, krystallisirt in zu kleinen Wärzchen vereinigten, mikroskopischen Prismen.

Nitrohydrozimmtsäuren, β-Nitrophenyl-propionsäuren. 2265. Bei der directen Einwirkung kalter Salpetersäure auf Hydrozimmtsäure entstehen mindestens zwei Mononitro-hydrozimmtsäuren neben einander, von denen aber nur eine und zwar die p-Nitrohydrozimmtsäure isolirt worden ist. Da jedoch beim Reduciren der rohen Nitrosäuren Hydrocarbostyril in nicht unbeträchtlicher Menge erhalten wurde, das als unter Wasserabspaltung entstandenes intramoleculares Condensationsproduct einer o-Amidohydrozimmtsäure angesehen werden muss, so darf man mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass neben der p-Nitrohydrozimmtsäure bei der Einwirkung der Salpetersäure in der Kälte auch o-Nitrohydrozimmtsäure sich bildet.

$C_6H_5.CH = CH.COOH$ — Zimmtsäure. $C_6H_5.CH_2.CH_2.COOH$ — Hydrozimmtsäure.

$C_6H_4\begin{cases}[1]CH = CH.COOH\\ [2]NO_2\end{cases}$ o-Nitrozimmtsäure. $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [2]NO_2\end{cases}$ o-Nitrohydrozimmtsäure.

$C_6H_4\begin{cases}[1]CH = CH.CO\\ [2]NH\text{———}\end{cases}$ Carbostyril. $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.CO\\ [2]NH\text{———}\end{cases}$ Hydrocarbostyril.

Verwendet man zum Nitriren heisse, concentrirte Salpetersäure, so wird die Hydrozimmtsäure in o-p-Dinitrohydrozimmtsäure umgewandelt, eine Säure, die auch aus der p-Nitrohydrozimmtsäure erhalten wurde. In der o-p-Dinitrohydrozimmtsäure wird durch Reduction mit Schwefelammonium die in p-Stellung befindliche Nitrogruppe amidirt und aus der o-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure lässt sich die reine o-Nitro-hydrozimmtsäure gewinnen. Aus der m-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure ist die m-Nitrohydrozimmtsäure erhalten worden.

o-Nitro-hydrozimmtsäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [2]NO_2\end{matrix}\right.$, entsteht, wie oben bereits erwähnt wurde, neben der isomeren p-Nitrosäure beim Nitriren der Zimmtsäure, ohne dass man sie frei von der Paraverbindung zu erhalten vermochte. Rein gewinnt man die o-Nitrohydrozimmtsäure durch Kochen des später zu beschreibenden Chlorids der o-Nitro-p-diazo-hydrozimmtsäure mit Alkohol. Von ihrem gleichzeitig sich bildenden Aethyläther wird sie durch Ammoniak getrennt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser schmelzen die kleinen, gelben Nadeln der o-Säure bei 113°. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht sie in Hydrocarbostyril über, das innere Anhydrid der o-Amido-hydrozimmtsäure (Gabriel und Zimmermann[1]).

Das Silbersalz: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CH_2.COOAg\\ [2]NO_2\end{matrix}\right.$, ist löslich in kochendem Wasser und bildet mikroskopische, sternförmig gruppirte Blättchen.

Der Aethyläther: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CH_2.COO.C_2H_5\\ [2]NO_2\end{matrix}\right.$, bildet ein farbloses Oel, das mit concentrirter Salzsäure verseift die Säure liefert, während mit Alkalien dunkelgefärbte, harzige Producte entstehen. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht er, offenbar nach vorhergegangener Verseifung, in Hydrocarbostyril über.

m-Nitrohydrozimmtsäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [3]NO_2\end{matrix}\right.$, wird erhalten, wenn man das ölförmige Reactionsproduct, das bei gelindem Erwärmen des Nitrats der Diazoverbindung aus m-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure (§. 2273) resultirt und in dem wahrscheinlich der Aethyläther der m-Nitrohydrozimmtsäure vorliegt, mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler kocht. Nach dem Erkalten scheiden sich zolllange, gelbe Nadeln ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle bei 117—118° schmelzen. Die Nitrohydrozimmtsäure löst sich leicht in Eisessig oder Aether, weniger in Alkohol oder Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser. Durch Zinn und Salzsäure wird die m-Nitrosäure in die m-Amidohydrozimmtsäure übergeführt (Gabriel und Steudemann[2]).

p-Nitrohydrozimmtsäure, β-p-Nitro-phenyl-propionsäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [4]NO_2\end{matrix}\right.$. Diese Säure wurde von Buchanan und Glaser[3]) entdeckt, aber erst von Beilstein und Kuhlberg[4]) in vollkommen reinem Zustande dargestellt. Die letzteren empfehlen zur Darstellung der p-Nitrohydrozimmtsäure die Hydrozimmtsäure in gut gekühlter, rauchender Salpetersäure aufzulösen, die saure Flüssigkeit in Schnee zu giessen, die gefällte Säure mit wenig Wasser auszukochen und den Rückstand aus siedendem Wasser

[1]) Berl. Ber. (1880) **13**, 1681.
[2]) Ibid. (1882) **15**, 846.
[3]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 193.
[4]) Ann. Ch. (1872) **163**, 132.

so oft umzukrystallisiren, bis die ausgeschiedene Säure den Schmelzpunkt 163—164° zeigt. Die p-Nitrohydrozimmtsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen, stark glänzenden, flachen Nadeln. In siedendem Alkohol löst sie sich leicht und krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr feinen Nadeln. In siedendem Aether löst sie sich ziemlich leicht, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff und fast gar nicht in Petroleumäther (Beilstein und Kuhlberg). Oxydirt man die p-Nitrophenylpropionsäure mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, so geht sie in p-Nitrobenzoësäure (Nitrodracylsäure §. 2122) über. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert sie die bei 131° schmelzende p-Amido-hydrozimmtsäure (Buchanan und Glaser).

Salze (Beilstein und Kuhlberg). Das Kalksalz: $[C_6H_4(NO_2)CH_2.CH_2.COO]_2Ca + 2H_2O$, bildet mikroskopische Krystallnadeln. Das Barytsalz: $[C_6H_4(NO_2)CH_2.CH_2.COO]_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in sehr feinen Nadeln und ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Der Aethyläther: $C_6H_4(NO_2).CH_2.CH_2.COO.C_2H_5$, durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure dargestellt, ist in siedendem Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen, kurzen, flachen, farblosen, rhombischen, bei 33—34° schmelzenden Krystallen (Beilstein und Kuhlberg).

2266. o-p-Dinitro-hydrozimmtsäure, β-o-p-Dinitro-phenylpropionsäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [2]NO_2\\ [4]NO_2\end{cases}$. Nach Gabriel und Zimmermann[1]) entsteht diese Säure, wenn man Hydrozimmtsäure (6 grm) in kalte, rothe, rauchende Salpetersäure (60 grm) allmählich einträgt, alsdann concentrirte Schwefelsäure (40 grm) ohne abzukühlen hinzufügt und nach dem Erkalten das Reactionsproduct in Wasser giesst. Statt der Hydrozimmtsäure selbst kann man auch p-Nitrohydrozimmtsäure als Ausgangsmaterial verwenden. Durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle gereinigt bildet die Dinitrosäure schwach gelblich gefärbte, lange, derbe Nadeln oder kurze, dicke Prismen, die bei 126°,5 schmelzen, in kochendem Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig leicht, in warmem Benzol und Chloroform schwerer löslich und in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Dinitrohydrozimmtsäure gegen 240° unter Hinterlassung einer schwammigen Kohle, während man nach dem Verhalten der analog constituirten o-p-Dinitrophenylessigsäure (§. 2237) hätte erwarten sollen, dass unter Kohlensäureabspaltung o-p-Dinitroäthylbenzol entstehen würde. Durch Schwefelammonium wird in der o-p-Dinitrohydrozimmtsäure wie in der o-p-Dinitrophenylessigsäure die in Parastellung befindliche Nitrogruppe reducirt und o-Nitro-p-amido-hydrozimmtsäure gebildet. Wendet man dagegen zur Reduction Zinn und Salzsäure an, so erhält man p-Amido-hydrocarbostyril.

---

[1]) Berl. Ber. (1879) **12**, 600; (1880) **13**, 1680; (1881) **14**, 824.

Die beiden letzteren Reactionen, sowie die Darstellung der Dinitrohydrozimmtsäure aus p-Nitrohydrozimmtsäure erlauben Rückschlüsse auf die Constitution der Dinitrosäure und ihrer Umwandlungsproducte. Die eine der beiden Nitrogruppen befindet sich offenbar in Parastellung. Dass die andere Nitrogruppe die Orthostellung zur kohlenstoffhaltigen Seitenkette einnimmt, geht daraus hervor, dass bei der Reduction der beiden Nitrogruppen mit Zinn und Salzsäure die eine Amidogruppe jene für die o-Amidohydrozimmtsäure charakteristische, unter Wasseraustritt erfolgende, intramoleculare Condensation zeigt, die zur Bildung von p-Amidohydrocarbostyril Veranlassung giebt.

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [4]NO_2\end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [2]NO_2\\ [4]NO_2\end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.CO\\ [2]NH\\ [4]NH_2\end{cases}$$

p-Nitrohydrozimmtsäure. — o-p-Dinitrohydrozimmtsäure. — p-Amidohydrocarbostyril.

o-p-Dinitrohydrozimmtsaures Silber: $C_6H_3(NO_2)_2.CH_2.CH_2.COOAg$, ist eine weisse, aus viel heissem Wasser in krystallinischem Zustand sich abscheidende Substanz.

o-p-Dinitrohydrozimmtsäure-äthyläther: $C_6H_3(NO_2)_2.CH_2.CH_2.COO.C_2H_5$, aus der Säure mittelst Alkohol und Salzsäure bereitet, wird aus seiner alkoholischen Lösung beim Abkühlen durch eine Kältemischung in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln erhalten, die bei 32° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

2267. p-Brom-o-nitro-hydrozimmtsäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [2]NO_2\\ [4]Br\end{cases}$.

Der p-o-Dinitro-hydrozimmtsäure entspricht eine p-Amido-o-nitro-hydrozimmtsäure, die sich durch Reduction der ersteren mit Schwefelammonium bildet. Aus dem hieraus gewonnenen Chlorid der p-Diazo-o-nitro-hydrozimmtsäure entsteht durch Bromwasserstoffsäure die p-Brom-o-nitro-hydrozimmtsäure, die in Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol leicht löslich ist, und aus stark verdünntem Alkohol in schwach gelblichen, federartig verwachsenen, flachen Krystallen anschiesst. Sie schmilzt bei 141—142°,5. Trägt man 1 Theil p-Brom-hydrozimmtsäure in 8 Theile gekühlter rauchender Salpetersäure ein, so erhält man neben der p-Brom-o-nitro-hydrozimmtsäure die isomere p-Brom-m-nitrohydrozimmtsäure, zwei Säuren, die sich mittelst des schwerer löslichen Barytsalzes der o-Nitrosäure von einander trennen lassen. Bei der Reduction liefert die p-Brom-o-nitro-hydrozimmtsäure p-Bromhydrocarbostyril (Gabriel und Zimmermann [1]).

p-Brom-m-nitro-hydrozimmtsäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [3]NO_2\\ [4]Br\end{cases}$.

Bei der vorher beschriebenen Säure wurde bereits erwähnt, dass aus der p-Brom-hydrozimmtsäure durch Nitriren neben der ein schwer lösliches Baryumsalz bildenden p-Brom-o-nitrosäure eine Mononitrosäure entsteht, deren

[1]) Berl. Ber. (1880) 13, 1682.

Baryumsalz leicht löslich ist, in der die Nitrogruppe nur die Metastellung einnehmen kann. Durch Ueberführung in das schwer lösliche, in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Kalksalz und Umkrystallisiren des letzteren wird die Säure gereinigt und schmilzt dann bei 90—95°. Bei der Reduction liefert sie eine bei 117—119° schmelzende p-Brom-m-amido-hydrozimmtsäure (Gabriel und Zimmermann).

Amidohydrozimmtsäuren und Hydrocarbostyrile. 2268.

Amidohydrozimmtsäuren, die sich von den im Vorhergehenden beschriebenen Nitrohydrozimmtsäuren ableiten, sind vier bekannt geworden:

die m-Amidohydrozimmtsäure $= C_6H_4 \begin{cases} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [3]NH_2 \end{cases}$

die p-Amidohydrozimmtsäure $= C_6H_4 \begin{cases} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [4]NH_2 \end{cases}$

die p-Brom-m-amidohydrozimmtsäure $= C_6H_3 \begin{cases} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [3]NH_2 \\ [4]Br \end{cases}$

die o-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure $= C_6H_3 \begin{cases} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [2]NO_2 \\ [4]NH_2 \end{cases}$

Ferner kennt man:

die m-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure $= C_6H_4 \begin{cases} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [3]NO_2 \\ [4]NH_2 \end{cases}$

Ausser diesen fünf Amidosäuren gehören folgende drei Substanzen hierher, die bei der Reduction 1) der o-Nitrohydrozimmtsäure, 2) der o-p-Dinitrohydrozimmtsäure und 3) der p-Brom-o-nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure erhalten wurden:

Hydrocarbostyril $= C_6H_4 \begin{cases} [1]CH_2.CH_2.CO \\ [2]NH\text{———}\rfloor \end{cases}$

p-Bromhydrocarbostyril $= C_6H_3 \begin{cases} [1]CH_2.CH_2.CO \\ [2]NH\text{———}\rfloor \\ [4]Br \end{cases}$

p-Amidohydrocarbostyril $= C_6H_3 \begin{cases} [1]CH_2.CH_2.CO \\ [2]NH\text{———}\rfloor \\ [4]NH_2 \end{cases}$

Die drei Körper besitzen schwach basische Eigenschaften, sie können aus den, wie es scheint, in freiem Zustand nicht existenzfähigen o-Amidosäuren durch einen intramolecularen Condensationsact (§. 2202) entstanden gedacht werden, der offenbar ganz analog der Bildung von Oxindol (§. 2240) aus o-Nitrophenylessigsäure (§. 2236) und von dem später abzuhandelnden Carbostyril aus o-Nitrozimmtsäure verläuft.

2269. Hydrocarbostyril: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CH_2CO\\ [2]NH \text{———}\end{matrix}\right.$. Diese interessante Verbindung wurde von Buchanan und Glaser [1]) entdeckt bei der Reduction der rohen p-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure, sie sahen dieselbe für ein Reductionsproduct der p-Nitrohydrozimmtsäure an. Später, als sich herausgestellt hatte, dass nur o-Diderivate des Benzols mit Leichtigkeit derartige intramoleculare Condensationen erleiden, interpretirte Baeyer [2]) die Entstehung des Hydrocarbostyrils durch einen Gehalt der rohen p-Nitrohydrozimmtsäure an der isomeren o-Säure. Die p-Nitrohydrozimmtsäure liefert nämlich bei dieser Reduction die oben besprochene p-Amidohydrozimmtsäure, während sich das aus der o-Nitrosäure gebildete Hydrocarbostyril beim Verdünnen der salzsauren Lösung und raschem Filtriren, im Filtrate in Nadeln krystallisirt, ausscheidet. Das Hydrocarbostyril ist ein sehr beständiger Körper, der aus heissem Alkohol in weissen, bei 160° schmelzenden Prismen krystallisirt. Bei der Reduction der Mononitrohydrozimmtsäure vom Schmp. 113° entsteht Hydrocarbostyril, wesshalb man diese aus der Dinitro-hydrozimmtsäure dargestellte Verbindung als die reine o-Nitrosäure ansieht (Gabriel und Zimmermann [3]). In concentrirter warmer Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure ist es leicht löslich und scheint damit Verbindungen einzugehen, die schon durch Wasserzusatz in Hydrocarbostyril und freie Säure zerfallen. Kali- und Natronlauge lösen die Verbindung nur schwierig beim Kochen, Wasser so gut wie nicht, Alkohol und Aether leichter.

Das Hydrocarbostyril ist besonders desshalb ein interessanter Körper, weil sich dasselbe, wie Baeyer [4]) fand, in Chinolin, ein bei der Destillation einer Reihe natürlich vorkommender Alkaloïde mit Kalilauge auftretendes basisches Spaltungsproduct umwandeln lässt. Behandelt man das Hydrocarbostyril nach Zusatz einiger Tropfen Phosphoroxychlorid mit Phosphorpentachlorid, so geht es in Dichlorchinolin über, welches alsdann beim Behandeln mit Jodwasserstoff und Oxydation des entstandenen Reductionsproductes mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure das Chinolin selbst liefert. Durch diese Synthese des Chinolins wurde die Körner'sche Chinolinformel, nach der das Chinolin ein Naphtalin ist, in dem eine ≡CH-Gruppe durch ein ≡N-Atom ersetzt ist, bewiesen, die bereits in Folge der von Königs beobachteten Bildung des Chinolins beim Leiten von Allylanilin über heisses Bleioxyd kaum mehr von der Hand zu weisen war. Das Chinolin wird nach dem hier eingehaltenen System später im Anschluss an den o-Amidozimmtaldehyd abgehandelt. Folgende Schemata zeigen klar den Zusammenhang des Hydrocarbostyrils mit Chinolin im Vergleich zu Naphtalin:

---

[1]) Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. 5, 194.
[2]) Berl. Ber. (1879) 12, 460.
[3]) Ibid. (1880) 13, 1682.
[4]) Ibid. (1879) 12, 460, 1320; (1880) 13, 115.

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2-CH_2-CO\\ [2]NH\text{------}\end{matrix}\right.$ Hydrocarbostyril.

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH=CCl-CCl\\ [2]N{=\!=\!=}\end{matrix}\right.$ Dichlorchinolin.

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH=CH-CH\\ [2]N{=\!=\!=}\end{matrix}\right.$ Chinolin.

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH=CH-CH\\ [2]CH{=\!=\!=}\end{matrix}\right.$ Naphtalin.

2270. m-Amidohydrozimmtsäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [3]NH_2\end{matrix}\right.$. Das Chlorhydrat dieser Säure bleibt nach Gabriel und Steudemann [1]) zurück, wenn man die mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Lösung des Reductionsproductes der m-Nitrohydrozimmtsäure (§. 2265) mit Zinn und Salzsäure eindampft. Aus der concentrirten wässrigen Lösung des Chlorhydrates wird mit Natronlauge die in Säuren und in Basen leicht lösliche m-Amidohydrozimmtsäure gefällt. Sie löst sich leicht in warmem Wasser und scheidet sich aus der concentrirten Lösung allmählich in compacten Krystallen von octaëdrischem oder spitzrhombischem Habitus aus, die anfänglich farblos, in feuchtem Zustand nach und nach bräunlich bis röthlich werden und sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Wasser lösen. Ihr Schmp. liegt bei 84—85°.

m-Amidohydrozimmtsäurechlorhydrat: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [3]NH_2.HCl\end{matrix}\right.$, bildet farblose, breite Nadeln oder Krystallschuppen.

β-p-Amidophenyl-propionsäure, p-Amidohydrozimmtsäure [2]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [4]NH_2\end{matrix}\right.$. Beim Nitriren der Hydrozimmtsäure mit kalter concentrirter Salpetersäure bildet sich, wie erwähnt, neben der p-Nitrohydrozimmtsäure die o-Nitrohydrozimmtsäure. Um daher aus den rohen Mononitrohydrozimmtsäuren durch Reduction mit Zinn und Salzsäure die p-Amidohydrozimmtsäure darzustellen, filtrirt man von dem durch Reduction der o-Nitrosäure herrührenden, unlöslichen Hydrocarbostyril ab, dampft zur Entfernung der freien Salzsäure zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und fällt aus der verdünnten wässrigen Lösung das Zinn durch Schwefelwasserstoff. Aus der concentrirten Lösung krystallisirt alsdann das salzsaure Salz der Amidohydrozimmtsäure.

Geht man von reiner p-Nitrohydrozimmtsäure aus, so reducirt man die heisse ammoniakalische Lösung der Säure, indem man sie in eine mit Ammoniak übersättigte Lösung von Eisenvitriol eingiesst, dessen Menge nach folgender Gleichung berechnet wurde:

$$C_9H_9O_2NO_2 + 6[FeSO_4 + 7aq] = C_9H_9NOH_2 + 3Fe_2O_3 + 6SO_3 + 41aq$$

---

[1]) Berl. Ber. (1882) 15, 846.

[2]) Buchanan und Glaser, Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. 5, 195.

d. h. 195 Th. Nitrosäure auf 1668 Th. Eisenvitriol. Nach etwa 5 Minuten langem Kochen filtrirt man vom Eisenoxyd ab und dampft auf ein kleines Volumen ein, dann krystallisirt die p-Amidohydrozimmtsäure aus (Gabriel und Steudemann [1]).

Die freie β-p-Amidophenyl-propionsäure schmilzt bei 131°, bei weiterem Erhitzen zersetzt sie sich unter Bräunung. In Lösung ist sie eine schwache Säure, die zwar kohlensaure Salze zersetzt, aber mit Basen schlecht krystallisirende, unbeständige Salze bildet, die sich an der Luft leicht oxydiren. Ihre Verbindungen mit Säuren besitzen grosse Krystallisationsfähigkeit. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die salzsaure p-Amidohydrozimmtsäure lässt sich das Chlorid der p-Diazohydrozimmtsäure, welches im Anschluss an die sauren Doppelverbindungen und die Acetylverbindung der p-Amidohydrozimmtsäure behandelt werden wird, leicht gewinnen. Vermittelst dieser Diazoverbindung kann die p-Amidohydrozimmtsäure direct in p-Oxyhydrozimmtsäure (p-Hydrocumarsäure) und in p-Bromhydrozimmtsäure übergeführt werden.

Salzsaure p-Amidohydrozimmtsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [4]NH_2.HCl\end{cases}$, bildet aus grossen, vierseitigen Prismen bestehende Krystallgruppen. Aus saurer Lösung wurden einmal auch dünne, quadratische Platten erhalten. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Schwefelsaure p-Amidohydrozimmtsäure: $\left[C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [4]NH_2\end{cases}\right]_2.SO_4H_2$, wird aus der salzsauren Doppelverbindung durch Abdampfen mit Schwefelsäure gewonnen. Sie scheidet sich aus concentrirter wässriger Lösung in grossen Krystallwarzen ab; aus der warmen alkoholischen Lösung werden durch Aether seideglänzende Nadeln gefällt. Salpetersaure p-Amidohydrozimmtsäure scheidet sich beim Erkalten einer Lösung der Amidosäure in warmer, verdünnter Salpetersäure in Krystallen aus. Die Lösung des Salzes färbt sich an der Luft roth.

p-Acetamidohydrozimmtsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [4]NH(C_2H_3O)\end{cases}$, entsteht, wenn man die freie Amidosäure 5 Minuten lang mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erwärmt und das Reactionsproduct unter Zusatz von Thierkohle mit der 5—10fachen Menge Wasser aufkochen lässt. Beim Erkalten scheiden sich lange, flache, farblose Nadeln oder kurze, abgestumpfte Säulen ab, die bei 143° schmelzen und in Alkohol, Aether, Eisessig leicht, in Benzol schwer, in Schwefelkohlenstoff nicht löslich sind. Beim Nitriren liefert sie m-Nitro-p-acetamidohydrozimmtsäure (Gabriel und Steudemann [2]).

Das Chlorid der p-Diazohydrozimmtsäure wird erhalten durch Sättigen einer abgekühlten, alkoholischen Lösung von salzsaurer p-Amidohydrozimmtsäure mit salpetriger Säure. Aus der kalten, braunrothen Flüssigkeit setzen sich bei längerem Stehen vierseitige, an feuchter Luft zerfliessliche Nadeln ab.

---

[1]) Berl. Ber. (1882) **15**, 843.

[2]) Ibid. (1882) **15**, 844.

Kocht man die sehr verdünnte, wässrige Lösung mit Wasser, so entsteht die später abzuhandelnde p-Oxyhydrozimmtsäure; erwärmt man dagegen die concentrirte wässrige Lösung des Chlorides der Diazoverbindung mit rauchender Bromwasserstoffsäure, so wird unter Stickstoffentwicklung die p-Bromhydrozimmtsäure erzeugt.

p-Amido-hydrocarbostyril: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.CO\\ [2]NH\text{———}\rfloor\\ [4]NH_2\end{cases}$, wurde von 2271. Gabriel und Zimmermann [1]) aus der o-p-Dinitrohydrozimmtsäure auf analoge Weise erhalten wie das Hydrocarbostyril, nämlich durch Reduction der Dinitrosäure mit Zinn und Salzsäure, Behandeln der vom Zinn abgegossenen Lösung mit Natronlauge, bis sich das anfänglich gefällte Zinnoxydul gelöst hat, und Filtration der heissen Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das p-Amidohydrocarbostyril in farblosen, langen Nadeln oder kurzen, dicken, wohlausgebildeten Prismen ab, die bei 211° schmelzen und sich leicht in kochendem Wasser, warmem Alkohol und Eisessig, weniger in Aether, Chloroform und Benzol, nicht in Schwefelkohlenstoff lösen. Bezüglich der Constitution vergleiche das bei der o-p-Dinitrohydrozimmtsäure und dem eben abgehandelten Hydrocarbostyril Angeführte.

Salzsaures p-Amido-hydrocarbostyril: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.CO\\ [2]NH\text{———}\rfloor\\ [4]NH_2\end{cases}$, bildet feine, weisse Nadeln. Das Platindoppelsalz wird in Form gelber, breiter Blättchen erhalten.

p-Brom-hydrocarbostyril: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.CO\\ [2]NH\text{———}\rfloor\\ [4]Br\end{cases}$, erhält man bei der Reduction der p-Brom-o-nitro-hydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure. Durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol schiesst es in langen, flachen, glänzenden Nadeln an, die bei 178° schmelzen und sich leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aether lösen (Gabriel und Zimmermann [2]).

Monobrom-p-amido-hydrocarbostyril: $C_9H_9BrN_2O$ (Schmp. 218—219°) und Dibrom-p-amido-hydrocarbostyril: $C_9H_8Br_2N_2O$ (Schmp. 179°), entstehen neben einander beim Bromiren von p-Amidohydrocarbostyril in warmem Eisessig, wobei sich eine weisse, pulverige Masse abscheidet, die sich bei Zusatz vom mehrfachen Volum siedenden Wassers löst. Aus der Lösung scheidet sich zunächst das Dibromid ab, aus dem Filtrat des Dibromids beim Versetzen mit Natronlauge das Monobromid. Beide werden aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt, bei beiden ist die Stellung der Bromatome unbekannt (Gabriel und Zimmermann [3]).

---

[1]) Berl. Ber. (1879) **12**, 602.
[2]) Ibid. (1880) **13**, 1683.
[3]) Ibid. (1879) **12**, 602.

2272. p-Brom-m-amido-hydrozimmtsäure: $C_6H_3 \begin{cases} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [3]NH_2 \\ [4]Br \end{cases}$, durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure (Schmp. 90—95°) mit Zinn und Salzsäure gewonnen, bildet, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bei 117—119° schmelzende, lange Prismen, die in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind. Das Chlorhydrat bildet leicht lösliche, seideglänzende Nadeln (Gabriel und Zimmermann [1]).

2273. β-Nitro-amidophenylpropionsäuren. Von den denkbaren Mononitro-monoamido-hydrozimmtsäuren kennt man wie bei den Nitro-amidophenylessigsäuren die zwei Körper, welche sich von der β-p-Amidophenylpropionsäure ableiten, also die o-Nitro- und die m-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure. Diese beiden Säuren zeigen im Vergleich mit der o-Nitro- und m-Nitro-p-amidoessigsäure gegen Amyl-, resp. Aethylnitrit im Verhalten einen interessanten Unterschied, während die letzteren beiden Säuren Nitrodiazoverbindungen (§. 2244) liefern unter Kohlensäureabspaltung, entstehen aus der o-Nitro- und m-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure, ohne dass der Propionsäurerest angegriffen wird, Diazosäuren (Gabriel, Gabriel und Steudemann, Gabriel und Zimmermann).

o-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure, β-o-Nitro-p-amidophenylpropionsäure: $C_6H_3 \begin{cases} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [2]NO_2 \\ [4]NH_2 \end{cases}$, entsteht nach Gabriel und Zimmermann [2]) bei halbstündigem Kochen von o-p-Dinitrohydrozimmtsäure mit wässrigem Schwefelammonium unter Abscheidung von Schwefel. Man dampft die mit Salzsäure versetzte Lösung ein und fällt vorsichtig mit Ammoniak die sowohl in sauren als auch alkalischen Flüssigkeiten lösliche Amidosäure. Aus Wasser schiesst die Amidosäure in breiten Platten oder flachen Nadeln an, die die Farbe des Kaliumdichromates besitzen, bei 137—139° schmelzen, ziemlich leicht in warmem Alkohol, Eisessig und Aether, schwer in warmem Chloroform und Benzol und nicht in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Bezüglich der Constitution dieser Verbindung ist das Nöthige bereits bei der o-p-Dinitrohydrozimmtsäure (§. 2266) erörtert worden. Das salzsaure Salz: $C_6H_3 \begin{cases} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [2]NO_2 \\ [4]NH_2.HCl \end{cases}$, krystallisirt aus genügend concentrirten Lösungen in farblosen Krystallen.

o-Nitro-p-diazohydrozimmtsäure, resp. das Chlorid: $C_6H_3 \begin{cases} [1]CH_2.CH_2.COOH \\ [2]NO_2 \\ [4]N_2Cl \end{cases}$, bildet sich, wenn man unter guter Kühlung zur Lösung der völlig trocknen salzsauren o-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure in absolutem Alkohol

[1]) Berl. Ber. (1880) **13**, 1684.
[2]) Ibid. (1879) **12**, 601.

Aethylnitrit giesst. Nach Zusatz mehrerer Volumina Aether scheidet sich das Chlorid in farblosen, sternförmig gruppirten Kryställchen ab, die nach dem Abfiltriren allmählich unter merklicher Zersetzung eine röthliche Färbung annehmen. Beim Kochen mit Alkohol entsteht aus dieser Diazoverbindung o-Nitrohydrozimmtsäure und deren Aethyläther (Gabriel und Zimmermann [1]).

m-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure [2]: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [3]NO_2\\ [4]NH_2\end{cases}$,

entsteht, wenn man eine Lösung der m-Nitro-p-acetamidohydrozimmtsäure in concentrirter Salzsäure 10 Minuten im Sieden erhält, dann etwa die Hälfte der Salzsäure abdampft und die erkaltete Lösung mit Wasser versetzt. Es scheiden sich orangerothe, kurze, dicke Kryställchen aus, die aus siedendem Wasser umkrystallisirt, bei 145° schmelzen, sich in Aether, Eisessig und warmem Alkohol oder Wasser leicht, schwierig in Benzol und fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff lösen. In salpetersaurer, alkoholischer Lösung mit Aethylnitrit behandelt, geht die m-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure in das Nitrat einer Diazoverbindung über, aus der durch Kochen mit Alkohol und dann mit Salzsäure reine m-Nitrohydrozimmtsäure (§. 2265) entsteht.

Dass in der m-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure die Nitro-Gruppe die Meta-Stellung einnimmt, geht daraus hervor, dass sie von der p-Amidohydrozimmtsäure ausgehend gewonnen wurde und von der o-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure verschieden ist (vergl. §. 2244).

m-Nitro-p-acetamidohydrozimmtsäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [3]NO_2\\ [4]NH(C_2H_3O)\end{cases}$,

wird erhalten, wenn man 1 Th. fein gepulverter p-Acetamidophenylpropionsäure in 10 Th. concentrirter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen löst, dann vorsichtig mit 0,5 Th. fein geriebenem Kaliumnitrat versetzt und die Masse in das 10fache Vol. Wasser giesst. Der citronengelbe Krystallbrei wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Es scheiden sich lange, schwefelgelbe Nadeln aus, die bei 174° schmelzen, in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht, in Wasser und Aether schwer löslich, in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind.

Das Nitrat der m-Nitro-p-diazohydrozimmtsäure wird dargestellt, indem man die m-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure (1,5 grm) in Salpetersäure (7 grm) und Alkohol (20 grm) gelöst mit Aether (50 grm) und alkoholischem Aethylnitrit (6—7 grm) versetzt. Sie bildet farblose, kurze, zugespitzte Nadeln und liefert beim Kochen mit Alkohol m-Nitrohydrozimmtsäure (§. 2265) resp. deren Aethyläther.

Sulfohydrozimmtsäuren [3]. **2274.**

m-Sulfohydrozimmtsäure. Ueber die Eigenschaften der freien Säure liegen bis jetzt keine Angaben vor. Durch Addition von Wasserstoff mittelst Wasser und Natriumamalgam entsteht aus m-sulfozimmtsaurem Baryum

[1]) Berl. Ber. (1880) 13, 1680.
[2]) Ibid. (1882) 15, 845.
[3]) de Koninck, Inaug.-Diss. Bonn 1870. Braunstein, Inaug.-Diss. München 1876. Göhring, Ch. C. (1877) 798, 808.

nach Neutralisation mit Schwefelsäure das Natriumsalz der m-Sulfohydrozimmtsäure, das sich aus dem Trockenrückstand mit Alkohol extrahiren lässt (Braunstein). Göring giebt an, dass aus der p-Brom-m-sulfohydrozimmtsäure durch Entbromung mit Hülfe von Natriumamalgam ebenfalls ein Salz der m-Sulfohydrozimmtsäure entsteht. Durch Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich aus dem Natriumsalz m-Oxy-hydrozimmtsäure oder m-Hydrocumarsäure, aus dieser Phenol und m-Oxybenzoësäure, wodurch die m-Stellung der Sulfogruppe wahrscheinlich gemacht wird (Braunstein).

Salze. Das Natriumsalz: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CH_2.CO_2Na \\ [3]SO_3Na\end{matrix}\right. + H_2O$, löst sich in Wasser ungemein leicht, schwieriger in absolutem Alkohol. Durch Aether gefällt, stellt es ein weisses, körniges Pulver dar, das an der Luft zu einer braunen, weichen Masse zerfliesst. Sein Krystallwasser verliert es erst beim Erhitzen über 120°. Mit Chromsäuregemisch oxydirt ergab sich von fassbaren Oxydationsproducten nur Aethylaldehyd und Essigsäure. Das saure Baryumsalz: $(C_9H_9SO_5)_2Ba + 5H_2O$, verliert zwei Mol. Krystallwasser bei 100°, die letzten drei erst bei höherer Temperatur. Es scheidet sich aus der conc. Lösung nach Braunstein in vierseitigen Prismen, nach Göring in triklinen Krystallen aus.

p-Sulfohydrozimmtsäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CH_2.COOH \\ [4]SO_3H\end{matrix}\right. + H_2O$. Diese Säure erhielt de Koninck durch Behandlung der Hydrozimmtsäure mit rauchender Schwefelsäure. Braunstein zeigte, dass bei diesem Process neben der p-Sulfohydrozimmtsäure eine Disulfohydrozimmtsäure entsteht, ferner bereitete er die p-Sulfohydrozimmtsäure durch Reduction der p-Sulfozimmtsäure mit Natriumamalgam und Wasser.

Darstellung. 50 grm Hydrozimmtsäure wurden unter Umrühren in die zwei- bis dreifache Menge 20 pct. Anhydrid enthaltende, rauchende Schwefelsäure allmählich eingetragen, so dass die Temperatur nicht über 60° stieg. Aus der dickflüssigen, braunen Lösung scheidet sich, wenn man sie mit wenig Wasser versetzt, weitaus der grösste Theil der gebildeten Sulfosäure in Krystallen ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser von Schwefelsäure befreit werden.

Die freie Sulfosäure krystallisirt in grossen sechsseitigen Tafeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen und nach de Koninck dem monoklinen, nach Braunstein dem triklinen System anzugehören scheinen. Die zu Pulver zerriebene, im Exsiccator getrocknete Säure schmilzt bei 104—107°. Durch Oxydation mit chromsaurem Kalium geht die p-Sulfophenylpropionsäure in p-Sulfobenzoësäure (§. 2193) über, wodurch die Para-Stellung der Sulfogruppe zur Carboxylgruppe nachgewiesen ist (Braunstein). Beim Schmelzen mit Kalihydrat erhält man Hydrozimmtsäure (Braunstein) und Benzoësäure (de Koninck, Braunstein).

Salze. Das neutrale Ammoniumsalz: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2.CH_2.CO_2NH_4 \\ SO_3NH_4\end{matrix}\right. + H_2O$, bildet, aus der concentrirten heissen wässrigen Lösung mit Alkohol abgeschieden, durchsichtige, rhombische Tafeln (de Koninck). Das neutrale Natriumsalz: $C_9H_8SO_5Na_2 + H_2O$, liefert, mit Alkohol gefällt, mikroskopische Nädelchen und wird bei 140° wasserfrei. 100 Th. Wasser lösen bei 19° 46,07 Th. wasserfreies Salz

(Braunstein). Das saure Kaliumsalz: $C_9H_9SO_5K$, stellt, mit Alkohol aus heisser, wässriger Lösung gefällt, weisse, perlmutterglänzende Schuppen dar. Das neutrale Kaliumsalz: $2C_9H_8SO_5K_2 + H_2O$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, durchsichtigen Prismen (de Koninck). Das saure Calciumsalz krystallisirt in prismatischen Nadeln und ist leicht löslich in Wasser. Das saure Baryumsalz: $(C_9H_9SO_5)_2Ba + 3H_2O$, bildet trikline Krystalle, deren Krystallwasser bei 100° entweicht (Braunstein) oder strahlige, mit feinen Spitzen besetzte Warzen (de Koninck). Das neutrale Baryumsalz: $C_9H_8SO_5Ba + H_2O$, wird in weissen, amorphen Krusten erhalten, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas leichter in heissem Wasser löslich sind (de Koninck, Braunstein). Das neutrale Silbersalz: $C_9H_8SO_5Ag_2$, bildet weisse, perlmutterglänzende Schuppen (de Koninck). Das saure Bleisalz, grosse, vierseitige Prismen, die an der Luft und über Schwefelsäure verwittern und sich in Wasser viel leichter lösen als das neutrale Bleisalz: $C_9H_8SO_5Pb + H_2O$, welches als fein krystallinischer, aus kleinen, glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag ausfällt und in kaltem und heissem Wasser schwer löslich ist (Braunstein). Das saure Cadmiumsalz: $(C_9H_9SO_5)_2Cd + 4H_2O$, krystallisirt gut. Das saure Kupfersalz: $(C_9H_9SO_5)_2Cu + 3H_2O$, wird aus der Lösung des sauren Baryumsalzes durch Kupfersulfat in Form kleiner, dünner, apfelgrüner Krystalle erhalten, die in Wasser sehr löslich sind. Ein basisches Kupfersalz: $(C_9H_8SO_5)_2Cu_3OH_2 + 3H_2O$ (?), fällt aus der Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit Kupfersulfat als hellblaues, amorphes Pulver (de Koninck).

Disulfo-hydrozimmtsäure findet sich in den Mutterlaugen, die bei der Darstellung der p-Sulfohydrozimmtsäure erhalten werden und wird mit Hülfe ihres leicht löslichen Bleisalzes von der p-Sulfohydrozimmtsäure, deren neutrales Bleisalz viel schwerer löslich ist, getrennt. Mit Schwefelwasserstoff wird das Bleisalz zersetzt und die freie Disulfosäure beim Eindampfen als homogene, vollkommen klare, glasartige Masse erhalten, die bei durchfallendem Licht eine blutrothe, bei auffallendem Licht eine grasgrüne Farbe zeigt, aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und zu einer immer heller werdenden Flüssigkeit zerfliesst.

Das Baryumsalz bildet Krystalle, die in Wasser schwerer löslich sind als das Bleisalz: $C_9H_8SO_5Pb + 3H_2O$, welches prismatische, monokline Krystalle darstellt, die im Exsiccator zwei Mol. Wasser verlieren, das dritte entweicht bei 100° (Braunstein).

m-Sulfo-p-bromhydrozimmtsäure: $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [3]SO_3H\\ [4]Br\end{array}\right.$ $+ 2^1/_2H_2O$. Zur Darstellung dieser Säure empfiehlt Göring[1]) trockne, fein gepulverte p-Brom-hydrozimmtsäure (15 grm) in Nordhäuser Schwefelsäure (60 grm) einzurühren, wobei eine Temperatur von 60° nicht überschritten werden soll. Nach zwölfstündigem Stehenlassen wird die Masse unter Abkühlen in die doppelte Menge Wasser eingetragen und noch so lange Wasser zugefügt, als sich noch ein Niederschlag bildet. Ein als Nebenproduct entstehender neutraler, schwefelfreier Körper von noch unbekannter Natur, der

[1]) Ch. C. (1877) 798, 808.

eine nahezu auf den Aldehyd der p-Bromhydrozimmtsäure stimmende Zusammensetzung besitzt, wird durch Destillation mit Wasserdampf von der Sulfosäure getrennt, letztere in Wasser gelöst, die Schwefelsäure vorsichtig mit kohlensaurem Baryum entfernt und die Sulfosäure durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die m-Sulfo-p-bromhydrozimmtsäure krystallisirt in vollkommen luftbeständigen, rhombischen Tafeln. Durch Behandeln mit Natriumamalgam lässt sich die Sulfobromsäure entbromen, und nach Entfernung von schwefelsaurem Natrium und Bromnatrium wurden kleine Mengen eines triklinen Baryumsalzes gewonnen, dessen Identität mit dem Baryumsalz der m-Sulfohydrozimmtsäure, die Braunstein durch directes Sulfuriren gewann, wahrscheinlich ist. Verdampft man die mit Natriumamalgam entbromte Säure zur Trockne und verschmilzt mit der fünf- bis sechsfachen Menge Kalihydrat, so lässt sich nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Neutralisiren mit kohlensaurem Alkali viel Phenol extrahiren. Nach abermaligem Ansäuern gelang es, die Gegenwart von m-Oxybenzoësäure nachzuweisen. Aus diesem Versuch resultirt mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit für die Sulfogruppe die Metastellung.

Salze. m-Sulfo-p-bromhydrozimmtsaures Silber: $C_9H_7BrSO_5Ag_2$, setzt sich beim Eindampfen auf dem Wasserbad in Krusten ab, die aus unregelmässigen, mikroskopischen Nadeln bestehen. Das neutrale Natriumsalz ist hygroskopisch und krystallisirt in schimmelpilzartig gruppirten Nadeln. Das saure Natriumsalz: $C_9H_8BrSO_5Na + 3H_2O$, krystallisirt in warzenförmigen Aggregaten, die aus mikroskopischen, unregelmässig abgestumpften Nadeln oder Säulen bestehen. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und in heissem Alkohol. Bei 100° verliert es nur $2H_2O$. Das neutrale Kaliumsalz krystallisirt nur schwer und zwar in concentrisch gruppirten, strahlenförmigen Krystallen, die aus mikroskopischen, verwirrten Nadeln bestehen und leicht löslich in Alkohol sind. Das saure Kaliumsalz krystallisirt gut in seideglänzenden Nadeln, es ist leicht löslich in Wasser, schwieriger löslich in Alkohol. Das saure Ammoniumsalz krystallisirt in schönen Nadeln. Das neutrale Calciumsalz: $C_9H_7BrSO_5Ca + 3H_2O$, setzt sich beim Eindampfen seiner Lösung in Krusten ab, die bei 100° sich nicht verändern und erst bei 150° 1½ Molecül Wasser verlieren. Das saure Calciumsalz: $(C_9H_8BrSO_5)_2Ca + 8H_2O$, krystallisirt gut in messbaren, klinorhombischen Krystallen, ist in Alkohol löslich, an der Luft unveränderlich und verliert bei 100° 7 Molecüle Krystallwasser. Das neutrale Baryumsalz: $C_9H_7BrSO_5Ba + 2H_2O$, scheidet sich als Kruste beim Abdampfen aus, die aus mikroskopischen, verfilzten Nadeln besteht. Das saure Baryumsalz: $(C_9H_8BrSO_5)_2Ba + 8H_2O$, krystallisirt in gut ausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems, die sich an der Luft unter Austritt von Krystallwasser milchig trüben. Das neutrale Zinksalz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, es wird in Form einer gummiartigen Masse erhalten. Das Bleisalz bildet, aus freie Säure enthaltender Lösung krystallisirt, glänzende, aber nicht messbare Krystalle (Göring[1]).

---

[1]) Ch. C. (1877) 810.

Hydratropasäure, α-Phenyl-propionsäure, Iso-phenyl-propionsäure: $\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.C_6H_5 \\ | \\ COOH \end{array} = C_6H_5.CH\begin{smallmatrix} CH_3 \\ COOH \end{smallmatrix}$, wurde von Kraut [1]) durch Behandlung der wässrigen Lösung der Atropasäure mit Natriumamalgam zuerst erhalten und als Blastophenylpropionsäure bezeichnet. Kraut's Angaben wurden wesentlich erweitert durch die Arbeit von Fittig und Wurster [2]), die die Hydratropasäure nicht nur gleichfalls durch Behandlung der Atropasäure, sondern auch der Dibromatropasäure mit Natriumamalgam gewannen (in letzterem Falle neben Atrolactinsäure). Da durch zahlreiche Thatsachen festgestellt ist, dass die Hydrozimmtsäure als β-Monophenyl-propionsäure angesehen werden muss, so ergiebt sich für die Hydratropasäure als einzig mögliche Formel die einer α-Phenylpropionsäure. Nach dieser Formel enthält die Hydratropasäure eine CH-Gruppe, was durch das Verhalten bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat bestätigt wird. Oxydirt man Hydratropasäure (9 grm) in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat (6 grm), so geht sie in Atrolactinsäure über (Ladenburg und Rügheimer [3]). 2275.

Darstellung und Eigenschaften. Man übergiesst die Atropasäure mit Wasser und setzt Natriumamalgam in kleinen Portionen zu. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure treibt man die Hydratropasäure mit Wasserdämpfen über, verwandelt sie in ihr Kalksalz, zerlegt dieses mit Salzsäure und reinigt durch Destillation. Bei Anwendung von Dibromatropasäure ist die Ausbeute an Hydratropasäure der gleichzeitig gebildeten Atrolactinsäure wegen, die mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, weniger befriedigend. Die Hydratropasäure siedet constant und ohne Zersetzung bei 264—265°; sie bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, welches fast die Consistenz des Glycerins hat und beim Abkühlen auf — 20° zwar viel zähflüssiger wird, aber nicht erstarrt. Die Säure ist schwerer als Wasser und nur wenig löslich darin. Mit den Wasserdämpfen ist sie leichter flüchtig, als die Atropasäure.

Salze. Das Silbersalz: $C_6H_5.CH\begin{smallmatrix} CH_3 \\ COOAg \end{smallmatrix}$, scheidet sich aus der Lösung in kochendem Wasser in Schuppen ab (Kraut). Das Kalksalz; $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$ oder $3H_2O$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Wird die Lösung auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Ausscheidung eingedampft, so krystallisiren beim Erkalten in der Regel weisse, undurchsichtige, breite Nadeln, die sich oft zu grossen Drusen vereinigen und $2H_2O$ enthalten. Lässt man die verdünnte Lösung freiwillig verdunsten, so erhält man lange, glänzende, durchsichtige Nadeln, die mit $3H_2O$ krystallisirtes Kalksalz sind (Fittig und Wurster).

Die Bromhydratropasäure und die Dibromhydratropasäure, sowie die Amidohydratropasäure werden dem hier eingehaltenen System nach erst bei

---

[1]) Ann. Ch. (1868) **148**, 244.
[2]) Ibid. (1879) **195**, 164.
[3]) Berl. Ber. (1880) **13**, 374.

den Körpern abgehandelt, bei denen gleichzeitig Veränderungen an mehr als einem Kohlenstoffatom der einen Seitenkette stattgefunden haben.

2276. **Säuren: $C_{10}H_{12}O_2$.**

Eine Uebersicht der 42 der Theorie nach möglichen Säuren der Formel: $C_{10}H_{12}O_2$, ist bereits §. 2017 gegeben; 8 dieser Säuren hat man bis jetzt kennen gelernt, von nur einer derselben, der Cuminsäure, ist der entsprechende Aldehyd und der entsprechende primäre Alkohol, der Cuminalkohol, bekannt.

2277. **Trimethylphenyl-ameisensäuren, Trimethylbenzoësäuren:**

$C_6H_2\begin{cases}COOH\\CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$. Von den sechs denkbaren Trimethylbenzoësäuren sind drei dargestellt worden, die man als Durylsäure, α-Isodurylsäure und β-Isodurylsäure bezeichnet, da sie durch Oxydation zweier Tetramethylbenzole, des Durols: $C_6H_2\begin{cases}[1]CH_3\\[2]CH_3\\[4]CH_3\\[5]CH_3\end{cases}$, und des Isodurols: $C_6H_2\begin{cases}[1]CH_3\\[3]CH_3\\[4]CH_3\\[5]CH_3\end{cases}$, entstehen.

2278. **Durylsäure, Cumylsäure, [2, 4, 5]-Trimethylbenzoësäure:**

$C_6H_2\begin{cases}[1]COOH\\[2]CH_3\\[4]CH_3\\[5]CH_3\end{cases}$. Diese Säure hat Jannasch [1]) zuerst erhalten durch Oxydation von Durol mit dem 2 1/2 fachen Volum verdünnter Salpetersäure und als Cumylsäure in die Wissenschaft eingeführt. Neben der Durylsäure fand Jannasch unter den Oxydationsproducten des Benzols noch die zweibasische Cumidinsäure. Ausserdem entsteht Durylsäure nach Reuter [2]), wenn man Pseudocumol-sulfosäure (Amid: Schmp. 175—176°) mit Natriumformiat verschmilzt. Durch letztere Reaction ist die Constitution der Durylsäure erkannt worden.

Constitution. Pseudocumol ist unsymmetrisches Trimethylbenzol, da es aus Monobrom-p-xylol mit Jodmethyl und Natrium sich bildet. Das pseudocumolsulfosaure Kalium liefert nun nicht nur mit Natriumformiat die Durylsäure, sondern auch mit Kalihydrat das Cumenol vom Schmp. 69° und Sdep. 240°. Vorausgesetzt, dass bei diesen Reactionen keine Umlagerungen stattfanden, befindet sich in der Durylsäure die Carboxylgruppe in der nämlichen Stellung wie die Hydroxylgruppe in dem Cumenol und die Sulfogruppe in der Pseudocumolsulfosäure.

Die Constitutionsformel dieses Cumenols hat man auf folgendem Weg festgestellt: Lässt man auf Cumenol Kalihydrat einwirken, so entsteht die bei 195° schmelzende Oxyxylylsäure, deren Calciumsalz beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk in flüssiges m-Xylenol übergeht. Das so entstandene m-Xylenol ist [2, 4]-Dimethylphenol, denn es bildet sich aus derjenigen der zwei Monosulfosäuren des m-Xylols,

[1]) Zeitschr. f. Ch. (1870) N. F. 6, 449.

[2]) Berl. Ber. (1878) 11, 29.

welche andrerseits Xylylsäure, also [2, 4]-Dimethylbenzoësäure (§. 2248) liefert. Kennt man die Constitution des Pseudocumols und des flüssigen m-Xylenols, so folgt daraus für die bei 195° schmelzende Oxyxylylsäure die Formel: $C_6H_2\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [2]CH_3\\ [4]CH_3\\ [5]OH\end{matrix}\right.$, damit ist auch die Formel der Pseudocumolsulfosäure und die der Durylsäure gegeben. Zur Uebersicht dieser Betrachtung dient die folgende Formelzusammenstellung, in der durch Pfeile die Uebergänge angedeutet sind:

CH_3, Br, CH_3 — Monobrom-p-xylol. → CH_3, CH_3, CH_3 — Pseudocumol.

CH_3, CH_3, SO_3H, CH_3 — Pseudocumolsulfosäure.

CH_3, CH_3, CO_2H, CH_3 oder: CO_2H, CH_3, CH_3, CH_3 — Durylsäure = [2, 4, 5]-Trimethylbenzoësäure.

CH_3, CH_3, OH, CH_3 — Cumenol. → CO_2H, CH_3, OH, CH_3 — Oxyxylylsäure.

CH_3, OH, CH_3 oder: OH, CH_3, CH_3 — m-Xylenol. ← SO_3H, CH_3, CH_3 — m-Xylolsulfosäure. → COOH, CH_3, CH_3 — Xylylsäure.

Aus der Constitution der Durylsäure folgt die Constitution des Durols, aus letzterer die der Generatoren des Durols des [2, 5]-Dibrom-p-xylols und des [4, 6]-Dibrom-m-xylols.

CO_2H, CH_3, CH_3, CH_3 — Durylsäure. ⟵ CH_3, CH_3, CH_3, CH_3 — Durol. ⟵

CH_3, Br, Br, CH_3 — [2, 5]-Dibrom-p-xylol (Schmp. 72°).

CH_3, Br, CH_3, Br — [4, 6]-Dibrom-m-xylol (Schmp. 72°; Sdep. 256°).

Eigenschaften. Die Durylsäure ist mit den Wasserdämpfen flüchtig, sublimirt in langen, zarten Nadeln und schmilzt bei 149—150°. In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich, höchst wenig löst sie sich in kochendem, sehr leicht in Aether und Alkohol, etwas schwieriger in Benzol. Aus heissem Benzol krystallisirt sie beim Erkalten in zolllangen, prachtvoll glänzenden, wasserhellen, unregelmässig mit einander verwachsenen, harten Nadeln. Aus Alkohol erhält man compactere, prismatische Krystalle. Bei weiterer Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht die Durylsäure in Cumidinsäure, eine dimethylirte Dicarbonsäure des Benzols, über.

Salze. Das durylsaure Baryum: $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba + 7H_2O$, krystallisirt in klaren, tafelförmigen Prismen, die über Schwefelsäure verwittern. Das durylsaure Calcium: $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$, bildet kleinere, zu Warzen vereinigte Krystalle.

2279. Die beiden isomeren Isodurylsäuren werden nebeneinander bei zweitägigem Kochen des aus Monobrom-mesitylen, Jodmethyl und Natrium dargestellten Isodurols mit verdünnter Salpetersäure (1 : 3½ oder 1 : 4) erhalten[1]. Die Ausbeute ist der gleichzeitig auftretenden Nitroproducte halber gering; ausserdem entstehen nicht unbedeutende Mengen einer mehrbasischen, bei 300° noch nicht schmelzenden, in länglichen Blättchen sublimirenden Säure. Durch Amidiren werden die Nitroproducte eliminirt. Mit Benutzung der Schwerlöslichkeit der freien Säure sowohl als des leicht krystallisirenden Calciumsalzes lässt sich die hochschmelzende α-Isodurylsäure leicht rein gewinnen, schwieriger die β-Isodurylsäure.

α-Isodurylsäure: $C_6H_2\begin{cases}CO_2H\\(CH_3)_3\end{cases}$, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, sublimirt in zolllangen, glänzenden Nadeln und schmilzt bei 215°. In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich, sehr wenig löst sie sich in kochendem.

[1]) Bielefeldt, Ann. Ch. (1879) **198**, 384. Berl. Ber. (1879) **12**, 2176 Auszug.

Aus letzterem krystallisirt sie beim Erkalten in mikroskopischen Nadeln. In kaltem Benzol ist sie viel schwerer löslich als in heissem, aus dem sie beim Abkühlen in treppenförmig aneinander gelagerten Prismen krystallisirt. In Alkohol ist sie verhältnissmässig leicht löslich und scheidet sich daraus in compacteren Krystallen ab. Das beste Lösungsmittel ist heisser Aether, aus dem sie beim Erkalten in grossen, klaren, stark lichtbrechenden, monoklinen Krystallen krystallisirt.

Salze. Das α-isodurylsaure Calcium: $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$, bildet glänzende, concentrisch gelagerte, aus feinen Nadeln bestehende Gruppen. Das α-isodurylsaure Strontium: $(C_{10}H_{11}O_2)_2Sr + 5H_2O$, krystallisirt in langen, feinen, seideglänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln. Das α-isodurylsaure Baryum: $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba + 4H_2O$, wird in Form aus kleinen, feinen Nadeln zusammengesetzter Haufwerke erhalten. Alle drei Salze sind ziemlich löslich in Wasser.

2280. β-Isodurylsäure: $C_6H_2\begin{cases}CO_2H\\(CH_3)_3\end{cases}$, ist etwas löslich in kaltem Wasser, und beträchtlich löslicher als die α-Säure in kochendem Wasser, in Aether, Alkohol, Chloroform, Petroleumäther und Benzol, aus welchen Lösungsmitteln sie in Form feiner, langer Nadeln krystallisirt. Die β-Säure schmilzt unter Wasser; die trockene Substanz zeigt einen Schmelzpunkt bei 120—123°, sie konnte noch nicht völlig rein erhalten werden.

Das Kalksalz der β-Isodurylsäure: $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in concentrischen, aus sehr kleinen, lebhaft glänzenden Nädelchen bestehenden Büscheln, es ist leichter löslich als das entsprechende Salz der α-Säure.

2281. Propylphenyl-ameisensäuren, Propylbenzoësäuren: $C_6H_4\begin{cases}COOH\\C_3H_7\end{cases}$. Von den sechs denkbaren Propylbenzoësäuren kennt man drei, nämlich die o-Normalpropyl-benzoësäure, die p-Normalpropylbenzoësäure und die Cuminsäure, die letztere Säure ist sehr wahrscheinlich p-Isopropylbenzoësäure.

2282. o-Normalpropyl-benzoësäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\[2]CH_2.CH_2.CH_3\end{cases}$. Gabriel und Michael[1]) erhielten diese Säure durch fünfstündige Einwirkung von 10 Theilen Jodwasserstoffsäure (Sdep. 127°) und einem Theil rothen Phosphors auf einen Theil Phtalylpropionsäure bei 200° unter Kohlensäureabspaltung analog der Bildung der o-Aethylbenzoësäure (§. 2258) aus Phtalylessigsäure. Die o-Normalpropylbenzoësäure wird der Reactionsmasse durch Aether entzogen. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Blättchen oder Schuppen, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 58° schmelzen.

2283. p-Normalpropyl-benzoësäure, p-Normalpropylphenyl-ameisensäure[2]): $C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\[4]CH_2.CH_2.CH_3\end{cases}$, ist durch Oxydation zweier, wie

[1]) Berl. Ber. (1878) 11, 1014.

[2]) Paternò und Spica, Berl. Ber. (1877) 10, 1746 Corr. Gazz. chim. ital. (1877) 7, 361. H. Körner, Berl. Ber. (1878) 11, 1863; vergl. Paternò, ibid. (1878) 11, 2233.

es scheint, verschiedener p-Dipropylbenzole dargestellt worden. Zuerst wurde die Säure von Paternò und Spica neben p-Homoterephtalsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.COOH\\ [4]COOH\end{cases}$, durch lange andauerndes Erhitzen von p-Dipropylbenzol (Sdep. 210—213°) mit dem 4fachen Volum einer mit der 6—7fachen Menge Wasser verdünnten Salpetersäure erhalten. Später kam H. Körner bei der Oxydation von p-Dinormalpropyl-benzol (Sdep. 220—222°) mit verdünnter Salpetersäure zu derselben Propylbenzoësäure, die der letzteren Reaction zu Folge zweifellos als p-Normalpropylbenzoësäure anzusehen ist.

Das von Paternò und Spica oxydirte p-Dipropylbenzol war erhalten worden durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Cumylchlorid (§. 1993), es siedet bei 211—213° und muss wohl als p-Isopropyl-normalpropyl-benzol bezeichnet werden, da es verschieden zu sein scheint von dem von Körner oxydirten p-Dipropylbenzol. Letzteres siedet bei 220—222°, es entsteht aus p-Dibrombenzol, Normalpropylbromid und Natrium und ist demnach als p-Dinormalpropylbenzol anzusprechen.

Reindarstellung und Eigenschaften. Paternò und Spica trennen die Normalpropylbenzoësäure von der gleichzeitig entstandenen Homoterephtalsäure dadurch, dass sie das mit Wasser ausgewaschene, getrocknete Gemisch beider Säuren mit Benzol extrahiren, in dem die Homoterephtalsäure schwer löslich ist. Körner destillirt die rohe Säure mit Wasserdampf und befreit sie durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure von gleichzeitig gebildeten Nitroproducten. Durch Umkrystallisiren aus Aether, aus Alkohol und schliesslich aus verdünntem Alkohol wird sie rein erhalten. Die Normalpropylbenzoësäure ist mit den Wasserdämpfen flüchtig; sie schmilzt nach Paternò und Spica bei 138—139°, nach Körner bei 140° und ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in heissem Wasser. Nach Körner krystallisirt die Säure aus heissem Wasser in kleinen, lebhaft glänzenden Blättchen, welche sich unter dem Mikroskop als monokline, sechsseitige, schiefrhombische Prismen erweisen. Aus Alkohol, Aether oder Chloroform krystallisirt sie in compacteren Krystallen von derselben Form. Sie sublimirt in langen, breiten Nadeln.

Salze. Das Silbersalz: $C_3H_7.C_6H_4.COOAg$, ist nach Paternò und Spica ein käsiger, weisser, wenig lichtempfindlicher Niederschlag. Das Calciumsalz: $(C_3H_7.C_6H_4.COO)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in feinen, weissen, atlasglänzenden Nadeln und ist in Wasser leichter löslich als das Baryumsalz (Körner). Das Baryumsalz: $(C_3H_7.C_6H_4.COO)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in grossen, weissen, atlasglänzenden Blättern oder Tafeln (Paternò und Spica, Körner).

Cuminsäure.

2284. Cuminsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]COOH\\ [4]C_3H_7\end{cases}$. Von den homologen Benzoësäuren ist die Cuminsäure am ersten beobachtet worden. In Gmelin's Handbuch macht Kraut [1]) darauf aufmerksam, dass wohl die von Chevalier »in einem sauer gewordenen flüchtigen Oel von Cuminum cyminum« bemerkte »der Bernsteinsäure ähnliche Säure« nichts anders als Cuminsäure gewesen sei.

[1]) Gmelin (1862) 7, I, 143.

1841 unterwarfen Gerhardt und Cahours [1]) die ätherischen Oele einer erneuten Untersuchung, vor allem das Kümmelöl. Sie fanden, dass schon durch Oxydation durch den Sauerstoff der Atmosphäre eine feste Säure sich aus dem Kümmelöl absetzt, die glatt auf verschiedene Weise aus einem Hauptbestandtheil des Kümmelöls, aus dem Cuminol (§. 2014) erhalten wird und die sie desshalb Cuminsäure nannten. Rascher, als es der Sauerstoff der Luft vermag, wird die Ueberführung des Cuminols in Cuminsäure, resp. ihre Salze durch Alkalien bewirkt. Kocht man Cuminol mit Kalilauge, oder besser noch, lässt man es tropfenweise auf schmelzendes Kalihydrat fallen, so wird es augenblicklich in cuminsaures Kalium verwandelt unter Wasserstoffentwicklung. Auch durch feuchtes Chlor, durch Brom, durch Salpetersäure unter geeigneten Bedingungen, durch chromsaures Kalium und Schwefelsäure wird Cuminol in Cuminsäure verwandelt (Gerhardt und Cahours). Beim Studium der Einwirkung von Chromsäure auf ätherische Oele beobachtete Persoz [2]), dass aus römisch Kümmelöl zwei Säuren entstehen, von denen die eine, von ihm als Cyminsäure bezeichnete, Cuminsäure war. Kraut [3]) zeigte, dass die Einwirkung der Alkalien auf Cuminol (§. 2014) ebenso wie bei Benzaldehyd verläuft, indem neben Cuminsäure der entsprechende Alkohol, der Cuminalkohol (§. 1993), auftritt. Ferner bildet sich die Cuminsäure durch Reduction mit Natriumamalgam aus der um zwei Wasserstoffatome ärmeren, ungesättigten p-Propenylbenzoësäure, die durch Kochen von p-Oxypropylbenzoësäure, dem Oxydationsproduct der Cuminsäure, entsteht (Rich. Meyer und Rosicki [4]).

Nencki und Ziegler [5]) fanden nach Campher-Cymolgenuss im Menschenharn und im Hundeharn Cuminsäure, was v. Gerichten [6]) für Menschenharn bestätigte, während Jacobsen [7]) aus Hundeharn nach vorausgegangener Cymolfütterung Cuminursäure, aus welcher beim Erhitzen mit Salzsäure Cuminsäure entsteht, in beträchtlicher Menge isolirte.

Zur Darstellung der Cuminsäure empfehlen Beilstein und Kupffer [8]) folgendes Verfahren: In einen Topf, wie er zur Ammoniakbereitung benutzt wird, bringt man Aetzkali und nachdem man den aufgelegten Deckel mit Gypsbrei verschmiert hat, fügt man in die Oeffnung des Deckels eine Wurtz'sche Sicderöhre. Das abgehende Seitenrohr der letzteren wird mit einem Kühler verbunden, in den senkrechten Theil der Wurtz'schen Röhre fügt man einen Scheidetrichter, welcher eine dem angewandten Alkali gleiche Menge Kümmelöl enthält. Man bringt durch eine kleine Flamme das Kali zum Schmelzen und lässt das Oel langsam zutropfen.

---

1) Ann. Ch. (1841) **38**, 71. Ann. chim. phys. (1841) [3] **1**, 64.
2) Ann. Ch. (1842) **44**, 312. Compt. rend. (1841) **13**, 435.
3) Ann. Ch. (1854) **92**, 66. Rich. Meyer, Berl. Ber. (1877) **10**, 149.
4) Berl. Ber. (1878) **11**, 1792.
5) Ibid. (1872) **5**, 750.
6) Ibid. (1878) **11**, 369 Anm.
7) Ibid. (1879) **12**, 1512.
8) Ann. Ch. (1873) **170**, 302. Berl. Ber. (1873) **6**, 1184.

An dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung erkennt man das Ende der Zersetzung. Man lässt erkalten, entfernt den Tropfapparat, giesst Wasser in den Topf und destillirt das unangegriffene Oel ab. Die abgeschiedene Säure wird mit Hülfe des Magnesium- oder Calciumsalzes gereinigt.

Eigenschaften. Die Cuminsäure schmilzt nach einigen Forschern bei 114°, nach andern bei 115° und siedet unzersetzt über 250° (Gerhardt und Cahours). Sie sublimirt leicht in oft zolllangen Nadeln und theilt viele Eigenschaften mit der Benzoësäure, der sie zum Verwechseln ähnlich sieht. Sie ist fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Alkohol und Aether lösen sie mit Leichtigkeit. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Färbung auf. Sie kann in Krystallen des triklinen Systems erhalten werden. Sie schmeckt deutlich sauer und riecht schwach wanzenähnlich. Die Cuminsäure passirt unverändert den menschlichen Organismus, verhält sich also in dieser Beziehung anders als die anderen in dieser Hinsicht untersuchten mit der Benzoësäure homologen Säuren (vergl. §§. 2213, 2225; Hofmann[1]), Kraut[2]).

Umsetzungen. Destillirt man die Cuminsäure über Aetzbaryt, so tritt unter Kohlensäureabspaltung Cumol auf (Cahours[3]). Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird die Cuminsäure in Terephtalsäure verwandelt (Hofmann[4]). Kaliumpermanganat liefert bei der Einwirkung auf eine alkalische Cuminsäurelösung neben Terephtalsäure vorzugsweise eine Oxypropylbenzoësäure, in welcher die OH-Gruppe ein Wasserstoffatom der Propylseitenkette vertritt (Rich. Meyer[5]). Schmelzende Cuminsäure, mit Brom behandelt, oder besser, mit Brom und Bromwasserstoff auf 120° erhitzt, ergiebt eine in der Seitenkette gebromte Propylbenzoësäure, die indessen noch nicht rein erhalten wurde (Czumpelik[6]). Lässt man Bromdämpfe auf pulverisirtes cuminsaures Silber (Naquet und Louguinine) oder auf Cuminsäure selbst einwirken (v. Gerichten), so entsteht wahrscheinlich die m-Bromcuminsäure. Durch Bromcyan wird cuminsaures Kalium in Cumonitril übergeführt, welch' letzteres auch bei der Einwirkung von Rhodankalium auf erhitzte Cuminsäure entsteht. Durch Salpetersäure wird eine Nitrogruppe, durch Salpeter-Schwefelsäure eine zweite Nitrogruppe in die Cuminsäure eingeführt, man erhält die m-Nitrocuminsäure, resp. die Dinitrocuminsäure.

Constitution. Die Cuminsäure liefert, wie oben erwähnt wurde, bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Terephtalsäure, folglich sind in ihr zwei kohlenstoffhaltige, in Parastellung befindliche Seitenketten vorhanden. Destillirt man die Cuminsäure über Aetzbaryt, so entsteht Cumol. Demnach ist die Cuminsäure p-Propylbenzoësäure. Ob die Cuminsäure die

---

[1]) Ann. Ch. (1850) **74**, 343.
[2]) Ibid. (1856) **98**, 366.
[3]) Ibid. (1841) **38**, 78, 88.
[4]) Ibid. (1856) **97**, 197.
[5]) Berl. Ber. (1878) **11**, 1283.
[6]) Ibid. (1870) **3**, 477.

Normalpropyl- oder die Isopropylseitenkette enthält, ist eine Frage, die bereits bei zwei in engster Beziehung zu der Cuminsäure stehenden Substanzen, dem Cuminaldehyd (§. 2014) und dem Cuminalkohol (§. 1993), aufgeworfen und bei letzterem schon ausführlich erörtert wurde. Den dort zusammengestellten Thatsachen sind neuere Beobachtungen zur Seite getreten durch die mittlerweile weiter vorgeschrittenen, von Rich. Meyer[1]) und seinen Schülern ausgeführten Untersuchungen über die Oxydation von Cuminsäure, Cumolsulfosäure, Cymolsulfosäure und Isocymolsulfosäure mit Kaliumpermanganat, die zur Vervollständigung der früher gegebenen Betrachtungen nachträglich abgehandelt werden müssen.

Nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen scheinen durch Kaliumpermanganat solche Wasserstoffatome durch Einschiebung eines Sauerstoffatoms leicht in Hydroxylgruppen umgewandelt zu werden, die an einem Kohlenstoffatom stehen, welches mit seinen drei anderen Valenzen an drei andere Kohlenstoffatome gebunden ist. Ein so gestelltes Wasserstoffatom hat man als tertiäres Wasserstoffatom zu bezeichnen vorgeschlagen, weil durch Umwandlung desselben in eine Hydroxylgruppe der Körper, in dem es sich befindet, nach der Oxydation die für die tertiären Alkohole charakteristische $\equiv$C.OH-Gruppe enthält.

Vieles deutet darauf hin, dass im Cumol, in der Cuminsäure, also auch im Cuminaldehyd und Cuminalkohol die Isopropyl-seitenkette vorhanden ist, während im Cymol, besonders der Synthese nach, die Normalpropyl-seitenkette anzunehmen wäre. Die Versuche von Rich. Meyer und seinen Schülern haben nun gezeigt, dass durch Oxydation der Cuminsäure eine Oxypropylbenzoësäure und durch Oxydation der Cumolsulfosäure eine Oxypropyl-benzolsulfosäure entsteht. Soweit entsprach der Verlauf der Reactionen den Voraussetzungen. Cymolsulfosäure dagegen lieferte wider Erwarten gleichfalls eine Oxypropylverbindung, die p-Oxypropyltoluolsulfosäure, und zwar, wie weitere Experimente zeigten, dieselbe, welche aus der Isocymolsulfosäure durch Kaliumpermanganat erhalten wird.

Diese Versuche bergen also abermals Widersprüche in sich, die Rich. Meyer damit gelöst zu haben glaubt, dass er annimmt, sowohl der Oxydation des Cymols durch den Thierkörper als durch Kaliumpermanganat gehe eine moleculare Umlagerung des Normalpropylrestes in den Isopropylrest voraus.

Nicht unerwähnt darf schliesslich bleiben, dass zwar für die verschiedenen, durch Oxydation von Cuminsäure, Cumolsulfosäure, Cymol- und Isocymolsulfosäure entstehenden Oxykörper festgestellt ist, dass die Hydroxylgruppe sich in der Seitenkette befindet, aber der exacte experimentelle Nachweis für ihre Stellung innerhalb dieser Seitenkette noch aussteht[2]).

---

[1]) Rich. Meyer, Berl. Ber. (1878) **11**, 1283. Rich. Meyer und Baur, ibid. (1879) **12**, 2238; (1880) **13**, 1495. Rich. Meyer und Boner, ibid. (1881) **14**, 1138.

[2]) Vergl. Rich. Meyer, Berl. Ber. (1878) **11**, 1787; (1879) **12**, 1071. Rich. Meyer und Rosicki, ibid. (1878) **11**, 1790, 2172.

2285. Salze[1]: Das Ammoniumsalz bildet zarte Büschel. Das Kaliumsalz ist zerfliesslich. Das Silbersalz: $C_{10}H_{11}O_2Ag$, ist ein weisser, käsiger Niederschlag, der, dem Licht ausgesetzt, leicht schwarz wird und sich beim Erhitzen in Kohlensäure, Cumol und Kohlenstoffsilber zersetzt (Gerhardt und Cahours). Das Kalksalz: $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$, bildet halbkugelförmig gruppirte Krystallbüschel von seideglänzenden Nadeln, die leicht verwittern. Das Baryumsalz: $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in perlmutterglänzenden, tafelförmigen Blättchen, die ihr Krystallwasser nicht über Schwefelsäure verlieren. Das Magnesiumsalz: $(C_{10}H_{11}O_2)_2Mg + 6H_2O$, bildet perlmutterglänzende, dünne, tafelförmige Blätter (Beilstein und Kupffer).

Eine verdünnte Lösung von cuminsaurem Ammonium fällt Kalk- und Barytwasser nicht, ebensowenig Chlorcalcium- und Chlorbaryumlösungen von mittlerer Concentration. Sie giebt mit Eisenoxydsalzlösungen einen chamoisfarbigen, mit Kupferoxydsalzen einen hellblauen Niederschlag (Gerhardt und Cahours).

Aether: Cuminsäure-äthyläther: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2.C_2H_5\\ [4]C_3H_7\end{cases}$. Dieser Aether wurde von Gerhardt und Cahours[2] aus der Säure, Aethylalkohol und Salzsäure, sowie von Cahours[3] durch Einwirkung von Cumoylchlorid auf Alkohol erhalten. Er ist eine farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser und besitzt einen angenehmen Geruch nach Aepfeln. Er siedet bei 240°, ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Sein Brechungsvermögen ist 1,504. Mit Ammoniak behandelt geht er nach Dumas in Cuminamid über.

Cuminsäure-phenyläther, Cumoylphenol: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2.C_6H_5\\ [4]C_3H_7\end{cases}$, ist von Williamson und Scrugham[4] durch Einwirkung von Cumoylchlorid auf trocknes Phenolkalium erhalten worden. Kraut[5] bereitete ihn auf analoge Weise wie den p-Toluylsäure-phenyläther (§. 2212) durch Destillation von Cumoyl-salicylsäure. Er schmilzt bei 57—58°.

Cuminylverbindungen.

2286. Cuminylchlorid, Cumoylchlorid: $C_6H_4\begin{cases}[1]COCl\\ [4]C_3H_7\end{cases}$. Das Cumoylchlorid und Cumoylbromid haben wahrscheinlich bereits Gerhardt und Cahours[6] in unreinem Zustand erhalten, als sie Chlor, resp. Brom auf Cuminol ohne Abkühlung einwirken liessen. Später stellte es Cahours[7] durch Behandlung von Cuminsäure mit Phosphorpentachlorid dar. Beide Substanzen

---

[1]) Gerhardt und Cahours, Ann. Ch. (1841) **38**, 78; Ann. chim. phys. (1841) [3] **1**, 74. Beilstein und Kupffer, Ann. Ch. (1873) **170**, 302; Berl. Ber. (1873) **6**, 1184.

[2]) Ann. Ch. (1841) **38**, 81; Ann. chim. phys. (1841) [3] **1**, 349.

[3]) Ann. Ch. (1849) **70**, 45; Ann. chim. phys. (1848) [3] **23**, 348.

[4]) Ann. Ch. (1854) **92**, 318.

[5]) Ch. C. 1859, 84.

[6]) Ann. Ch. (1841) **38**, 84; Ann. chim. phys. (1841) [3] **1**, 82.

[7]) Ann. Ch. (1849) **70**, 45; Ann. chim. phys. (1849) [3] **23**, 347.

reagiren erst bei einer Temperatur von 50—60°. Man destillirt das Phosphoroxychlorid ab, behandelt den Rückstand mit wenig kaltem Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt. Das Cumoylchlorid ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von 1,070 spec. Gew. bei 15°, die bei 256—258° siedet. An feuchter Luft geht das Cumoylchlorid in Cuminsäure über, schneller erfolgt die Umwandlung in Berührung mit Alkalien.

Das Cumoylchlorid liefert eine ganze Reihe Cuminsäureabkömmlinge: mit Alkohol den Aethyläther; mit Phenolkalium den Phenyläther; mit Salicylsäure den im Anschluss an die Salicylsäure zu beschreibenden Cumoyläther der Salicylsäure; mit Glycocollsilber die Cuminursäure; mit cuminsaurem, resp. önanthylsaurem Natrium das Cuminsäureanhydrid, resp. das Oenanthyl-Cuminsäureanhydrid; mit Ammoniak, resp. Anilin das Amid, resp. Anilid der Cuminsäure; mit Benzolsulfamid das Cumoylbenzolsulfamid. Nach Chiozza [1]) soll Cumoylchlorid bei der Einwirkung auf Cuminolkalium (§. 2014) das Radical Cumoyl: $(C_{10}H_{11}O)_2$, erzeugen.

2287. Cuminsäureanhydrid: $C_{20}H_{22}O_3 = (C_{10}H_{11}.CO)_2O$. Das Anhydrid der Cuminsäure wurde ebenso wie das Benzoësäureanhydrid 1852 von Gerhardt [2]) entdeckt. Es entsteht bei der Einwirkung von Cumoylchlorid oder von Phosphoroxychlorid auf cuminsaures Natrium und wird auf dieselbe Art in reinem Zustand gewonnen, wie es für das Benzoësäureanhydrid (§. 2038) beschrieben wurde.

Eigenschaften. Das Cuminsäureanhydrid bildet ein dickes, farbloses Oel. Es ist geschmacklos, riecht sehr schwach, an den Geruch von Fettsäureäther erinnernd und setzt bei längerem Stehen Krystalle ab. An feuchter Luft geht es in Cuminsäure über, mit Ammoniak wird es nach und nach fest, indem es sich in Cuminsäureamid verwandelt.

Gemischte Anhydride der Cuminsäure.

Ausser bei der Benzoësäure sind von homologen Säuren der Benzoësäurereihe nur bei der Cuminsäure gemischte Anhydride untersucht worden, weil sie zu der Zeit, als Gerhardt die organischen Säureanhydride kennen lehrte, die einzige leicht zugängliche, mit der Benzoësäure homologe Säure war.

Benzoësäure-Cuminsäure-anhydrid: $\left.\begin{matrix} C_9H_{11}.CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\right\} O$, bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid (15 Th.) auf cuminsaures Natrium (20 Th.). Aus der Reactionsmasse wird das Benzoylchlorid durch Erwärmen, das Chlornatrium durch Waschen mit Wasser entfernt und das dickliche Oel nach Behandlung mit kohlensaurem Natrium und Wasser durch Extraction mit Aether gewonnen. So dargestellt bildet das Benzoësäure-Cuminsäureanhydrid eine dickliche, kaum gefärbte, geruchlose Flüssigkeit. Es scheint nicht unzersetzt zu destilliren; sein spec. Gew. bei 23° beträgt 1,115. In feuchtem Zustand aufbewahrt wird es

[1]) Ann. Ch. (1852) 84, 102.
[2]) Ann. Ch. (1853) 87, 77, 82. Ann. chim. phys. (1853) [3] 37, 304, 309.

mit der Zeit sauer. Durch Alkalien wird es in benzoësaures und cuminsaures Salz verwandelt. Mit Ammoniak liefert es neben Benzamid und benzoësaurem Ammonium Cuminsäureamid.

Essigsäure-Cuminsäure-anhydrid: $\left.\begin{matrix} C_9H_{11}.CO \\ C\,H_3\,.CO \end{matrix}\right\}O$, wird bei Einwirkung von Acetylchlorid auf cuminsaures Natrium gewonnen. Es ist ein neutrales Oel, angenehm nach spanischem Wein riechend, überhaupt dem Essigsäure-Benzoësäure-anhydrid (§. 2039) sehr ähnlich und zersetzt sich auch in analoger Art wie dieses bei der Destillation. An feuchter Luft geht es in Essigsäure und in Cuminsäure über.

Oenanthylsäure-Cuminsäure-anhydrid[1]): $\left.\begin{matrix} C_9H_{11}.CO \\ C_6H_{13}.CO \end{matrix}\right\}O$, entsteht durch Einwirkung von Cumoylchlorid auf önanthylsaures Kalium. Es bildet ein farbloses Oel, ist leichter als Wasser und riecht ähnlich wie Oenanthylsäureanhydrid, doch etwas aromatischer.

Cuminylsuperoxyd: $(C_9H_{11}.CO)_2O_2$, entsteht nach Brodie[2]) analog wie das Benzoylsuperoxyd beim Vermischen von Baryumsuperoxyd mit Cuminylchlorid. Es krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, die beim Erhitzen mit Zurücklassung eines harzigen Rückstandes explodiren und nicht vollkommen rein erhalten wurden.

Amide der Cuminsäure.

2288. Cuminamid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix} [1]CO.NH_2 \\ [4]C_3H_7 \end{matrix}\right.$. Cahours[3]) erwähnt kurz, dass bei der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf Cumoylchlorid sich Cuminamid bildet, sowie dass Dumas das Cuminamid aus dem Cuminsäure-äthyläther erhalten hatte. Eingehender wurde das Cuminamid von Field[4]) untersucht, der es durch Zersetzung des cuminsauren Ammoniums gewann und die Entstehung desselben bei der Behandlung von Cumonitril mit einer alkoholischen Kalilösung beobachtete. Gerhardt[5]) constatirte die Bildung des Cuminamids bei der Einwirkung von Ammoniak auf Cuminsäureanhydrid. Da cuminsaures Ammonium beim Erhitzen leicht Ammoniak abspaltet und in Cuminsäure übergeht, so brachte Field das Ammoniumsalz in eine zugeschmolzene Röhre, die er im Oelbad bis nahe zum Siedepunkt des Oeles erhitzte. Zur Darstellung grösserer Mengen erhielt er das cuminsaure Ammonium in einer Retorte längere Zeit in halbflüssigem Zustand. Das gebildete Cuminamid wird durch Waschen mit Ammoniak von Cuminsäure befreit und aus Wasser umkrystallisirt.

Eigenschaften. Das Cuminamid krystallisirt ähnlich wie Benzamid (§. 2046) aus heisser concentrirter Lösung in stark glänzenden Tafeln, aus

---

[1]) Chiozza und Malerba, Ann. Ch. (1854) 91, 102.
[2]) Pogg. Ann. (1864) 121, 382.
[3]) Ann. Ch. (1841) 38, 46. Ann. chim. phys. (1841) [3] 1, 349.
[4]) Ann. Ch. (1848) 65, 49, 54.
[5]) Ibid. (1853) 87, 79; Ann. chim. phys. (1853) [3] 58, 305.

verdünnter Lösung in langen Nadeln. In Alkohol und Aether ist das Cuminamid in jedem Verhältniss löslich. Der Einwirkung der Alkalien und Säuren widersteht es hartnäckig (Field). Durch Einwirkung von Schwefelphosphor geht es unter Verlust der Elemente von einem Molecül Wasser in Cumonitril über (Henry und de l'Escaille).

Cuminanilid: $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.NH.C_6H_5\\ [4]C_3H_7\end{cases}$. In Berührung mit Anilin erhitzt sich Cumoylchlorid stark, es entsteht Cuminanilid, welches nach Waschen mit verdünnter Kalilauge und zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in seideglänzenden, der Benzoësäure ähnlich sehenden Nadeln erhalten wurde (Cahours [1]).

Cuminursäure, Cumoylglycocoll: $C_{12}H_{15}NO_3 =$ 2289. $C_6H_4\begin{cases}[1]CO.NH.CH_2.COOH\\ [4]C_3H_7\end{cases}$. Bereits 1858 stellte Cahours [2]) durch Einwirkung von Cumoylchlorid auf Glycocollsilber die der Hippursäure (§. 2060) und der p-Tolursäure (§. 2213) homologe Cuminursäure dar, ohne indessen diese Verbindung genauer zu untersuchen. 1879 fand Jacobsen [3]), dass nach Cymolfütterung im Harn eines Hundes Cuminursäure auftrat, während v. Gerichten sowohl als auch Nencki, wie oben erwähnt, nach dem Genuss von Cymol im Menschenharn Cuminsäure nachgewiesen hatten. Jacobsen constatirte die Identität der aus Hundeharn nach Cymolfütterung erhaltenen Cuminursäure mit dem durch Einwirkung von Cumoylchlorid auf Glycocollsilber entstehenden Körper und beschrieb die Säure.

Um die Cuminursäure aus dem Hundeharn zu gewinnen, wurde derselbe schwach alkalisch gemacht, auf ein Zehntel seines Volums verdunstet, mit Salzsäure übersättigt und mit grossen Mengen Aether ausgeschüttelt. Von der ätherischen Flüssigkeit destillirt man den grössten Theil des Aethers ab und schüttelt den Rest wiederholt mit Sodalösung aus. Aus der letzteren wird mit Salzsäure die Cuminursäure abgeschieden und mit Hülfe des Baryt- und Kalksalzes in reinem Zustand gewonnen. — Die Einwirkung von Cumoylchlorid auf Glycocollsilber ist sehr heftig, so dass man nicht mehr als 4 bis 5 grm Cumoylchlorid auf einmal in Reaction treten lässt. Aus dem nach dem Erkalten fast vollständig erhärteten Reactionsproduct wird die Cuminursäure mit Alkohol extrahirt.

Eigenschaften. Die Cuminursäure ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem verhältnissmässig reichlich löslich. Aus den kalten Lösungen ihrer Salze wird sie durch Säuren in perlmutterglänzenden Schuppen gefällt. Bei langsamem Erkalten ihrer heissen, wässrigen Lösung krystallisirt sie in grossen, irisirenden, rhombischen Blättern. Dieselben enthalten kein Krystallwasser. In Alkohol ist die Säure äusserst leicht, in absolutem Aether ziem-

---

[1]) Ann. Ch. (1841) **38**, 46. Ann. chim. phys. (1841) [3] 1, 349.

[2]) Ann. Ch. (1859) **109**, 32. Ann. chim. phys. (1858) [3] **53**, 356. Ann. Ch. (1857) **103**, 58. Compt. rend. (1857) **44**, 567. Ann. Ch. (1858) **107**, 147. Compt. rend. (1858) **46**, 1044.

[3]) Berl. Ber. (1879) **12**, 1512.

lich schwer löslich. Die alkoholische Lösung hinterlässt sie beim Verdunsten als strahlig krystallinische Masse. Die Säure schmilzt ohne Zersetzung bei 168°. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120—125° spaltet sich die Säure glatt und vollständig in Cuminsäure und salzsaures Glycocoll.

Salze. Das Ammoniumsalz und das Kaliumsalz krystallisiren erst aus ihrer syrupdicken Lösung allmählich in langen, feinen Nadeln. Das Baryumsalz: $(C_{12}H_{14}NO_3)_2Ba + H_2O$, wird beim Erkalten seiner Lösung als eine weiche, lockere Krystallmasse erhalten, die aus länglichen, rechtwinkligen Blättchen oder fächerförmig vereinigten, flachen Nadeln besteht. 100 Th. Wasser lösen bei + 6° 0,45 Th. des wasserfreien Salzes. Das Calciumsalz: $(C_{12}H_{14}NO_3)_2Ca + 3H_2O$, ist in kaltem Wasser noch schwerer löslich als das Baryumsalz und stimmt wie dieses in seinem Krystallwassergehalt mit dem entsprechenden Salz der Hippursäure (§. 2060) überein. Es bildet lange, feine Nadeln, nach dem Trocknen eine lockere, asbestartige Masse.

Die Lösungen des Ammoniumsalzes und des Kaliumsalzes geben mit Metallsalzen folgende Reactionen: Zinksulfat: krystallinischer Niederschlag, in der Hitze ziemlich leicht löslich und beim Erkalten in kleinen, rhombischen Tafeln krystallisirend. Mangansulfat: ebenso. Cadmiumsulfat: krystallinischer Niederschlag, in viel heissem Wasser löslich und beim Erkalten eine aus feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln bestehende, lockere Krystallmasse bildend. Magnesiumsulfat: nur in sehr concentrirter Lösung krystallinische Fällung. Der Niederschlag krystallisirt aus heissem Wasser in langen, rhombischen Blättchen. Ferrosulfat: grünlich weisser, krystallinischer Niederschlag, der aus heissem Wasser in langen, flachen Nadeln oder Prismen krystallisirt. Ferrichlorid: hell rehbrauner Niederschlag. Kupfersulfat: blauweisser Niederschlag, in viel heissem Wasser löslich und beim Erkalten flache Nadeln oder Blättchen bildend. In Alkalien löst sich der Niederschlag mit dunkelblauer Farbe. Diese Lösung wird in der Siedehitze nicht zersetzt. Bleinitrat: weisse, flockige, erst in grossen Mengen heissen Wassers lösliche Fällung. Silbernitrat: weisser, voluminöser Niederschlag, aus viel heissem Wasser in mikroskopischen, federförmig vereinigten Nadeln krystallisirend. Mercurichlorid: keine Fällung. Mercuronitrat: flockiger, ganz unlöslicher Niederschlag.

2290. Cuminyl-benzolsulfamid: $C_6H_5.SO_2.NH.C_{10}H_{11}O = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CO.NH.SO_2.C_6H_5\\ [4]C_3H_7\end{matrix}\right.$, stellten Gerhardt und Chiozza[1]) analog der entsprechenden Benzoylverbindung (§. 2065) durch Einwirkung von Cumoylchlorid auf Benzolsulfamid im Oelbad dar, bei constant gehaltener Temperatur, da sich sonst die Masse leicht in Cumonitril und Phenylsulfosäure umsetzt. Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden, rectangulären Prismen, die bei 164° schmelzen, in Alkohol löslich und in siedendem Wasser unlöslich sind. Bei raschem Erhitzen liefert es Cumonitril.

Das Silbersalz: $C_{16}H_{16}AgNO_3S$, durch Lösen des Amids in Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat erhalten, bildet feine, in siedendem Wasser fast

---

[1]) Ann. Ch. (1854) **90**, 107; Jahresb. 1856, 505; Ann. chim. phys. (1856) [3] **46**, 151.

unlösliche Nadeln, die sich beim Erhitzen unter Freiwerden von Cumonitril zersetzen. In Ammoniak ist das Silbersalz leicht löslich und bei freiwilligem Verdunsten der Lösung krystallisirt eine Doppelverbindung des Silbersalzes mit Ammoniak: $C_{16}H_{16}AgNO_3S.NH_3$, in perlmutterglänzenden, fächerförmig gruppirten Nadeln aus. Dieser Körper ist leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser.

Cumenylverbindungen. 2291.

Thiocuminamid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CS.NH_2\\ [4]C_3H_7\end{matrix}\right.$, entsteht ebenso wie Thiobenzamid (§. 2074), mit dem es grosse Aehnlichkeit zeigt, wenn man Cumonitril in alkoholischem Ammoniak auflöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt; sehr bald setzen sich Nadeln ab, deren Menge durch Zusatz von Wasser noch vermehrt wird. Diese Krystalle sind schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol (Czumpelik[1]).

Durch Reduction mit Zink und Salzsäure wird das Thiocuminamid in das Cumylamin (§. 1993) verwandelt (Czumpelik). Versetzt man eine Lösung von Thiocuminamid in Alkohol mit einer alkoholischen Jodlösung, so tritt Entfärbung ein unter gleichzeitiger Ausscheidung von Schwefel. Nach beendigter Reaction wird der Alkohol abdestillirt, es bleibt ein bräunliches Oel zurück, welches, mit Ammoniak gewaschen, nach längerem Umrühren zu einer weissen, amorphen Masse erstarrt. Nach einem mühsamen Reinigungsverfahren erhält man die neue Verbindung:

$$C_{20}H_{22}N_2S = \begin{array}{l} C_6H_4(C_3H_7)C = N \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \quad\; | \\ \quad\quad\quad\quad\quad S \quad\; | \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \quad\; | \\ C_6H_4(C_3H_7)C = N \end{array},$$

die bei 45° schmilzt, in Wasser unlöslich ist, sich dagegen leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und concentrirter Schwefelsäure löst. Aus der Lösung in Schwefelsäure wird sie durch Wasser unverändert abgeschieden. Durch längeres Kochen mit concentrirter Kali- oder Natronlauge zerfällt die Schwefelverbindung in Schwefel und Cumonitril, welches unter Wasseraufnahme und Ammoniakbildung in Cuminsäure übergeht. Reducirt man die Schwefelverbindung mit Zink und Salzsäure, so bilden sich kleine Mengen eines festen Kohlenwasserstoffs; ein Körper mit basischen Eigenschaften wurde nicht beobachtet (Wanstrat[2]).

2292. Cumonitril: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CN\\ [4]C_3H_7\end{matrix}\right.$, wurde zuerst von Field[3]) durch energische Destillation von cuminsaurem Ammonium dargestellt. Henry und de l'Escaille[4]) erhitzten Cuminsäureamid mit Schwefelphosphor und führten es unter Schwefelwasserstoffentwicklung in das Nitril über. Nach einer

---

[1]) Berl. Ber. (1869) 2, 185.
[2]) Ibid. (1873) 6, 332.
[3]) Ann. Ch. (1848) 65, 51.
[4]) Berl. Ber. (1869) 2, 494.

anderen allgemeinen Darstellungsmethode für Nitrile erhielt Letts [1]) das Cumonitril durch Erwärmen von Cuminsäure mit Schwefelcyankalium auf etwa 211°, bei welcher Temperatur die Umsetzung erfolgt. Dies so in guter Ausbeute gewonnene Nitril wird in derselben Art gereinigt, wie dies bei Benzonitril (§. 2083) näher auseinandergesetzt ist. Nach Cahours [2]) entsteht Cumonitril bei der Einwirkung von Bromcyan auf cuminsaures Kalium nach der Gleichung:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COOK\\ [4]C_3H_7\end{matrix}\right. + CNBr = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CN\\ [4]C_3N_7\end{matrix}\right. + KBr + CO_2.$$

Ferner wurde das Auftreten von Cumonitril beim Kochen der aus Thiocuminamid und Jod erhaltenen Schwefelverbindung: $C_{20}H_{22}N_2S$, mit conc. Kali- oder Natronlauge beobachtet (Wanstrat [3]). Cumoyl-benzolsulfamid und sein Silbersalz zersetzen sich bei raschem Erhitzen unter Bildung von Cumonitril (Gerhardt und Chiozza).

Eigenschaften. Das Cumonitril ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Es löst sich wenig in Wasser, aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Bei 14° besitzt es ein spec. Gew. von 0,765 und siedet unzersetzt bei 239° (Field). Erhitzt man Cumonitril mit Kalium und zieht das dunkler gewordene Oel mit Wasser aus, so lassen sich reichliche Mengen von Cyankalium nachweisen. Alkoholische Kalilauge führt nach mehrtägiger Einwirkung das Cumonitril in Cuminsäureamid über. Selbst siedende stärkste Salpetersäure wirkt nur langsam auf Cumonitril ein (Field). Salpeter-Schwefelsäure führt das Cumonitril in Nitrocumonitril über (Czumpelik [4]). Mit Bromwasserstoff vereinigt es sich zu einer amorphen, glasartigen Masse (Henry und de l'Escaille). In alkoholischer Lösung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff behandelt wird es zu Thiocuminamid (Czumpelik).

2293. Substituirte Cuminsäuren.

Bromcuminsäure: $C_6H_3Br\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [4]C_3H_7\end{matrix}\right.$. Nach der Methode von Peligot [5]) erhielten Naquet und Louguinine [6]) durch Einwirkung von Bromdämpfen in der Kälte auf fein zerriebenes cuminsaures Silber neben Cuminsäure die eine der beiden Bromcuminsäuren. Identisch mit dieser Säure ist wohl das Einwirkungsproduct von Brom auf Cuminsäure, welches v. Gerichten [7]) darstellte.

---

[1]) Berl. Ber. (1873) **6**, 674.
[2]) Ann. Ch. (1858) **108**, 320; Ann. chim. phys. (1858) [3] **52**, 201.
[3]) Berl. Ber. (1869) **2**, 185.
[4]) Ibid. (1873) **6**, 332.
[5]) Vergl. m-Brombenzoësäure §. 2100.
[6]) Compt. rend. (1866) **62**, 1031. Zeitschr. f. Ch. (1866) N. F. **2**, 333.
[7]) Berl. Ber. (1878) **11**, 1719.

Die Bromcuminsäure ist fast unlöslich in siedendem Wasser und lässt sich daher durch Auskochen mit Wasser von unveränderter Cuminsäure trennen. Sie ist wenig löslich in kaltem, löslicher in heissem Alkohol und löst sich sehr leicht in Aether. Sie schmilzt nach Naquet und Louguinine bei 146°, nach v. Gerichten bei 151—152°. Durch Erhitzen mit Wasser auf 150° wird das Brom in der Bromcuminsäure nicht eliminirt.

Salze. Das Kaliumsalz ist in Wasser und in Alkohol löslich. Das Silbersalz ist ein weisser, in siedendem Alkohol leicht löslicher Niederschlag. Das Baryumsalz: $[C_{10}H_{10}BrO_2]_2Ba$, ist bei 100° getrocknet wasserfrei und krystallisirt in Blättern.

Nitrocuminsäuren. 2294.

m-Nitrocuminsäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\ [3]NO_2\\ [4]C_3H_7\end{cases}$. Bereits Cahours und Gerhardt[1]) haben beobachtet, dass concentrirte rauchende Salpetersäure auf Cuminsäure einwirkt, das Einwirkungsproduct wurde alsdann von Cahours[2]) als Mononitrocuminsäure charakterisirt, und ist offenbar identisch mit der später von v. Lippmann und W. Strecker[3]) genauer beschriebenen m-Nitrocuminsäure. Letztere beiden Forscher erhielten die Nitrocuminsäure durch Oxydation von m-Nitrocuminol (§. 2014) mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure und wiesen die Identität dieser Säure mit dem directen Nitrirungsproduct der Cuminsäure nach.

Eigenschaften. Die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Mononitrocuminsäure schmilzt bei 158°. Aus Salpetersäure wie aus Alkohol krystallisirt sie in mehrere Centimeter langen, schiefprismatischen Krystallen. Durch Reduction mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung geht sie in die m-Amidocuminsäure über. Paternò und Fileti[4]) fanden, dass aus Nitrocuminsäure im directen oder zerstreuten Tageslicht ein rother Körper entsteht, den sie durch 70—80stündiges Kochen einer dem directen Licht ausgesetzten Benzollösung der Nitrocuminsäure gewannen. Die abgeschiedene rothe Substanz schmilzt noch nicht bei 260°, beginnt aber sich bei dieser Temperatur zu zersetzen. Sie löst sich in Alkalien, zersetzt kohlensaure Alkalien und bildet mit Ammoniak eine sehr schön rothe Lösung von grosser Färbekraft. Die Zusammensetzung des rothen Körpers scheint derjenigen der Nitrocuminsäure nahe zu kommen.

Salze. Das Silbersalz: $C_{10}H_{10}NO_4Ag$, und das Bleisalz: $(C_{10}H_{10}NO_4)_2Pb$, sind weisse, amorphe Niederschläge, welche mit der Zeit einen Stich ins Röthliche zeigen.

Von dem Aethyläther ist nur bekannt, dass er durch Schwefelammonium in den entsprechenden Aether der Amidosäure übergeführt wird (Cahours).

---

[1]) Ann. chim. phys. (1841) [3] **1**, 73.
[2]) Ibid. (1849) [3] **25**, 36.
[3]) Berl. Ber. (1879) **12**, 77.
[4]) Gazz. chim. ital. (1875) **5**, 385.

Nitrocumonitril[1]: $C_6H_3(NO_2)\left\{\begin{matrix}[1]CN \\ [4]C_3H_7\end{matrix}\right.$. Durch directe Nitrirung des Cumonitrils entsteht eine Verbindung, die sehr wahrscheinlich das der m-Nitrocuminsäure entsprechende Nitril ist. Da sowohl beim Nitriren von Cuminol als von Cuminsäure sich die Metaverbindungen bilden, ganz analog wie in Benzaldehyd und Benzoësäure die NO_2-Gruppe unter denselben Bedingungen vorzugsweise in Metastellung geht, so wird sich Cumonitril dem Benzonitril, welches durch Salpetersäure in m-Nitro-benzonitril übergeht, analog verhalten und m-Nitro-cumonitril ergeben.

Darstellung. Man lässt Cumonitril tropfenweise unter Abkühlung in ein Gemenge von rauchender Salpeter-Schwefelsäure fliessen und giesst die Lösung in kaltes Wasser, aus dem sich das Nitrocumonitril als schnell zu Boden sinkende Krystallmasse ausscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Nitrokörper rein.

Eigenschaften. Weisse, bei 71° schmelzende Krystalle, die in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind und sich durch Reduction mit Zink und Salzsäure in Amidocumonitril verwandeln.

Dinitrocuminsäure: $C_6H_2(NO_2)_2\left\{\begin{matrix}[1]COOH \\ [4]C_3H_7\end{matrix}\right.$. Einen Körper von der Zusammensetzung einer Dinitrocuminsäure erhielt Cahours[2]) bei der Behandlung von Cuminsäure mit Salpeter-Schwefelsäure, allein Cahours giebt an, dass die von ihm auf diesem Wege gewonnene Substanz sich weder in der Kälte noch beim Erwärmen in Ammoniak, Kali- oder Natronlauge gelöst habe. Im Widerspruch mit diesen Beobachtungen fand Kraut[3]), dass sowohl beim Behandeln von geschmolzener Cuminsäure mit Salpetersäure und Schwefelsäure, als beim Erhitzen eines Gemenges von Cuminsäure-phenyläther und Natronsalpeter mit Schwefelsäure eine in alkalischen Flüssigkeiten lösliche, mit Säuren wieder abscheidbare Dinitrocuminsäure sich bildet, die in hellgelben, triklinen Krystallen erhalten werden kann. Nach Lippmann und Strecker[4]) schmilzt die Dinitrocuminsäure bei 220°. Boullet[5]) hat durch Reduction mit Essigsäure und Eisenfeile aus Dinitrocuminsäure eine Diamidosäure dargestellt.

Salze und Aether. Das Silbersalz: $C_{10}H_9(NO_2)_2O_2Ag + H_2O$, bildet, aus siedendem Wasser umkrystallisirt, hellgelbe Nadeln, die sich in trocknem Zustande am Licht kaum verändern. Kalksalz: $[C_{10}H_9(NO_2)_2O_2]_2Ca$.

Der Aethyläther: $C_9H_9(NO_2)_2.COO.C_2H_5$, bildet, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, fast farblose, zusammengehäufte, bei 77°,5 schmelzende Nadeln (Kraut).

---

1) Czumpelik, Berl. Ber. (1869) **2**, 183.
2) Ann. chim. phys. (1849) [3] **25**, 37.
3) Ch. C. (1859) 84, 85.
4) Berl. Ber. (1879) **12**, 78. Wien. Ber. (1849) **78**, II, 573.
5) Ch. C. (1856) 783. Compt. rend. (1856) **43**, 399.

Dinitrocuminsäureamid entsteht aus dem Aethyläther durch Behandeln mit Ammoniak und krystallisirt leicht in dicken, gelben, in Alkohol löslichen Säulen (Kraut).

2295. m-Amidocuminsäure: $C_6H_3 \begin{cases} [1]COOH \\ [3]NH_2 \\ [4]C_3H_7 \end{cases}$. Die Reduction des Nitrirungsproductes der Cuminsäure mit Essigsäure und Eisenfeile führte bereits Boullet [1]) aus. Später erhielt Cahours [2]) aus Mononitrocuminsäure (vergl. §. 2294) eine Monoamidocuminsäure, die wahrscheinlich m-Amidocuminsäure war. Schmelzpunkte finden sich weder bei der Nitro- noch bei der Amidocuminsäure von Cahours angegeben; er bereitete die Amidosäure durch Behandlung von nitrocuminsaurem Ammonium mit Schwefelwasserstoff und beschrieb mehrere Doppelsalze derselben, sowie eine Oxycuminsäure. Fileti und Paternò [3]) behaupten, dass bei der Reduction der Nitrocuminsäure zwei isomere Amidocuminsäuren (Schmp. 104°,4 und 129°) entstehen, eine Ansicht, der v. Lippmann und Lange [4]) widersprechen; nach ihnen ist die bei 104° schmelzende Amidosäure mit einer geringen Menge eines Oeles verunreinigt. Wird sie durch Kochen mit viel Wasser gereinigt, so steigt der Schmelzpunkt auf 129°. Das salzsaure Salz der m-Amidocuminsäure entsteht bei der Reduction der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure (Lippmann und W. Strecker [5]).

Mit Eisenchlorid giebt das salzsaure Salz eine violett bräunliche Fällung. Durch Erhitzen mit Jodäthyl entsteht das jodwasserstoffsaure Salz einer noch wenig untersuchten Aethylamidocuminsäure. Destillirt man die Amidosäure über Aetzbaryt oder über Kalistückchen, so entsteht o-Cumidin. Behandelt man die Lösung des salzsauren oder salpetersauren Salzes der Amidosäure mit Stickoxyd, so entsteht als Hauptproduct eine Oxycuminsäure (Schmp. 140°), welche identisch ist mit der aus Thymol mittelst Kalihydrat gebildeten Thymooxycuminsäure. Durch diese beiden Bildungsweisen der bei 140° schmelzenden Oxycuminsäure wird nicht nur die Constitution dieser Säure selbst, sondern auch die der entsprechenden Nitro- und Amidocuminsäure festgestellt, was bei der m-Oxycuminsäure genauer auseinandergesetzt werden wird. Griess [6]) erhielt aus Amidocuminsäure mit salpetriger Säure eine Diazoamidocuminsäure, die im Anschluss an die m-Amidocuminsäure abzuhandeln ist. Mit Furfurol vereinigt sich die Amidocuminsäure direct zu einer aus kleinen rothen Nadeln bestehenden Verbindung (H. Schiff [7]). Versetzt man eine Lösung von Helicin in Natronlauge mit einer wässrigen Lösung von salzsaurer Amidocuminsäure (im Verhältniss gleicher Molecüle), so scheidet

---

[1]) Compt. rend. (1856) **43**, 399.

[2]) Ann. chim. phys. (1858) [3] **53**, 334. Ann. Ch. (1857) **103**, 88; (1858) **107**, 150; (1859) **109**, 18. Compt. rend. (1857) **44**, 567; (1858) **46**, 1044.

[3]) Berl. Ber. (1874) **7**, 81 Corr. Gazz. chim. ital. (1875) **5**, 383.

[4]) Berl. Ber. (1880) **13**, 1661.

[5]) Ibid. (1879) **12**, 76.

[6]) Ann. Ch. (1860) **113**, 336; (1861) **117**, 62.

[7]) Ibid. (1880) **201**, 367. Gazz. chim. ital. (1880) **10**, 71.

sich die Verbindung: $C_{13}H_{16}O_7.C_{10}H_{13}NO_2$, in farblosen Krystallen aus (H. Schiff[1]).

Salze und Aether. Das salzsaure Salz: $C_{10}H_{11}O_2NH_2.HCl$, löst sich nicht leicht in Wasser, aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in feinen, glänzenden Prismen. Das Platindoppelsalz: $[C_{10}H_{11}O_2NH_2.HCl]_2.PtCl_4$, bildet rothe, das Sulfat: $[C_{10}H_{11}O_2NH_2]_2.SO_4H_2$, weisse, feine, atlasglänzende Nadeln (Cahours). Das Silbersalz: $C_{10}H_{12}NO_2Ag$, ist ein weisser, flockiger Niederschlag. Das Zinksalz: $[C_{10}H_{12}NO_2]_2Zn + 3H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in bräunlichen Nadeln (v. Lippmann und Lange).

Der Aethyläther: $C_9H_{12}N.COO.C_2H_5$, entsteht aus dem Aether der entsprechenden Nitrosäure durch Reduction der alkoholischen Lösung des letzteren mittelst Schwefelammonium. Er bildet ein schweres Oel (Cahours).

Amidocumonitril[2]): $C_6H_3(NH_2)\left\{\begin{matrix}[1]CN \\ [4]C_3H_7\end{matrix}\right.$. Wahrscheinlich ist diese Base das der m-Amidocuminsäure entsprechende Nitril, da sie durch Reduction der alkoholischen Lösung des bei directer Nitrirung des Cumonitrils entstehenden Nitrocumonitrils (§. 2294) mit Zink und Salzsäure erhalten wird.

Wenn die Reduction des Nitrocumonitrils vollendet ist, so wird die Flüssigkeit vom Zink abfiltrirt, mit starker Natronlauge versetzt und die sich abscheidende alkoholische Schicht, die die Base enthält, abgehoben. Man destillirt den Alkohol ab, versetzt mit Wasser und extrahirt mit Aether. Aus der ätherischen Lösung gewinnt man die Base als bald erstarrendes Oel.

In Wasser ist die Base schwer löslich, aus der Lösung krystallisirt sie in grossen Nadeln, leicht löst sie sich dagegen in Alkohol und Aether. Der Schmp. des Amidocumonitrils liegt bei 45°, der Sdep. bei etwa 305°.

Salze. Mit Säuren liefert die Base sehr gut krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze. Das Chlorhydrat krystallisirt in farblosen, sechsseitigen Tafeln. Das Nitrat setzt sich in sternförmig krystallisirten Nadeln ab. Das Sulfat schiesst in langen, büschelförmig aneinander gereihten Nadeln an. Zur Feststellung der Formel der Base wurde das gut krystallisirte Platinchlorid-Doppelsalz: $[C_{10}H_{12}N_2.HCl]_2.PtCl_4$, benutzt.

2296. m-Diazo-amidocuminsäure: $C_{20}H_{23}N_3O_4 = C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]COOH \\ [4]C_3H_7 \\ [3]N_2.NH[3] \end{matrix}\right. \begin{matrix} \\ \\ \\ C_3H_7[4] \\ COOH[1]\end{matrix}\left\}C_6H_3\right.$

Diese der Diazoamidobenzoësäure (§. 2183) analoge Verbindung erhielt Griess[3]) beim Einleiten von salpetriger Säure, unter sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses, in eine mit Eis gekühlte, alkoholische Lösung von m-Amidocuminsäure. Sie krystallisirt in gelben, mikroskopischen Prismen oder Blättchen, ist beinahe unlöslich in kaltem Alkohol, ganz unlöslich in Wasser und sehr unbeständig.

---

[1]) Berl. Ber. (1879) **12**, 2033. Gazz. chim. ital. (1880) **10**, 471.
[2]) Czumpelik, Berl. Ber. (1869) **2**, 183.
[3]) Ann. Ch. (1860) **113**, 336; (1861) **117**, 62.

Salze. Das **Baryumsalz** bildet nach dem Trocknen ein gelblich weisses, amorphes Pulver, das **Silbersalz** eine gelbe, amorphe Masse.

Methylphenyl-propionsäuren: $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}C_2H_4COOH\\CH_3\end{array}\right.$. 2297.

Die Theorie lässt zwei Arten von Methylphenyl-propionsäuren voraussehen:

β-Methylphenyl-propionsäuren, Methylhydrozimmtsäuren: $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}CH_2.CH_2.COOH\\CH_3\end{array}\right.$,

α-Methylphenyl-propionsäuren, Methylhydratropasäuren: $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}CH<^{COOH}_{CH_3}\\CH_3\end{array}\right.$.

Von jeder Art sind drei stellungsisomere Modificationen möglich. Mit Sicherheit ist bis jetzt keine derartige Verbindung bekannt, wohl aber spricht Manches dafür, dass in einer Substanz, die v. Gerichten darstellte, die p-Methylhydrozimmtsäure vorliegen könnte.

Bei der Oxydation des aus Thymol mit Phosphorpentachlorid gewonnenen β-Chlorcymols erhielt v. Gerichten [1]) eine Säure, die als Chlorsubstitutionsproduct der bei der Reduction aus ihr entstehenden chlorfreien Säure aufgefasst werden muss. Da das β-Chlorcymol bei der Reduction in Cymol übergeht [2]) und andrerseits durch Erhitzen von Thymol mit Phosphorsäureanhydrid das der m-Oxybenzoësäure entsprechende m-Kresol [3]) entsteht, so ist die chlorfreie Säure als Paraderivat des Benzols anzusehen und in der gechlorten Säure befindet sich das Chlor neben der längeren Seitenkette. Im Thymol ist eine Methyl- und eine Propyl-Gruppe vorhanden, ob letztere Normal- oder Isopropyl ist, kann nicht mit voller Sicherheit entschieden werden, jedenfalls stehen die beiden Atomcomplexe zueinander in Parastellung und folgende vier Säuren sind bei der Betrachtung zu berücksichtigen:

1. $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[4]CH_2.CH_2.CH_3\\[1]COOH\end{array}\right.$

p-Normalpropylbenzoësäure.

2. $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[4]CH<^{CH_3}_{CH_3}\\[1]COOH\end{array}\right.$

Cuminsäure (p-Isopropylbenzoësäure).

3. $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]CH_2.CH_2.COOH\\[4]CH_3\end{array}\right.$.

4. $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]CH<^{COOH}_{CH_3}\\[4]CH_3\end{array}\right.$

Man hat also, da die Formeln 1 und 2 bereits durch die bekannten, im Vorhergehenden beschriebenen Substanzen in Anspruch genommen sind, nur die Wahl zwischen 3 und 4, d. h. man muss annehmen, dass die Säure eine Propyl- oder Isopropyl-Gruppe enthält, bei welcher eine CH_3- in die COOH-Gruppe umgewandelt wurde. Dies widerspricht den neueren Erfahrungen über die Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihrer Substitutionsproducte, indem nach Friedel bei längeren Seitenketten, wenn sie normal sind, der Sauerstoff nicht am

---

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 1249; (1878) **11**, 365, 1719.

[2]) Engelhardt und Latschinoff, Zeitschr. f. Ch. (1869) N. F. **5**, 616.

[3]) Carstanjen, J. pr. Ch. (1871) N. F. **3**, 64.

end-, sondern an einem mittelständigen Kohlenstoffatom zuerst angreift, während nach den Versuchen von R. Meyer bei einer Isopropylseitenkette das tertiäre Kohlenstoffatom am leichtesten Oxydation erfährt. Nach v. Gerichten verläuft beim β-Chlorcymol die Oxydation desshalb anders, weil durch den schützenden Einfluss des neben der Propylkette stehenden Chlors die Propyl-Gruppe möglichst erhalten bleibt. Die Formel 4 zieht v. Gerichten nicht in Betracht; zu Gunsten der Formel 3 führt er folgende Schmelzpunktregelmässigkeiten an:

Benzoësäure 121° Schmp. / Hydrozimmtsäure 47° » } Diff. 74°. p-Toluylsäure 177° Schmp. / Säure v. Gerichten 103° » } Diff. 74°.

p-Methylhydrozimmtsäure, β-p-Methylphenylpropionsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [4]CH_3\end{cases}$, entsteht bei der Reduction der im Anschluss an sie zu besprechenden gechlorten Säure, dem Oxydationsproduct des β-Chlorcymol, mit Natriumamalgam. Von dieser Säure ist kaum mehr bekannt als ihr bei 103° liegender Schmelzpunkt, demzufolge sie, ihre Reinheit vorausgesetzt, weder mit Cuminsäure (Schmp. 118°) noch mit Normalpropylbenzoësäure (Schmp. 140°) identisch ist (v. Gerichten [1]).

p-Methyl-o-chlor-hydrozimmtsäure, β-p-Methyl-o-chlorphenylpropionsäure: $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [2]Cl\\ [4]CH_3\end{cases}$. Kocht man während 8—14 Tagen β-Chlorcymol (Sdep. 208—210°) mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,24), so scheidet sich die p-Methyl-o-chlor-hydrozimmtsäure in geringer Menge ab. Aus ihrem durch Umkrystallisiren gereinigten Baryumsalz ausgefällt und aus verdünntem Alkohol krystallisirt, stellt die Säure lange, bei 122—123° schmelzende Nadeln dar. Beim Behandeln mit Natriumamalgam geht sie in die chlorfreie p-Methyl-hydrozimmtsäure über (v. Gerichten [2]).

Das Baryumsalz: $(C_{10}H_{11}ClO_2)_2Ba + 3H_2O$, krystallisirt aus wenig concentrirter Lösung in perlmutterglänzenden, zu grossen Drusen zusammengewachsenen Blättchen (v. Gerichten).

Methylbenzylessigsäure.

2298. β-Phenylisobuttersäure, Methylbenzylessigsäure, α-Benzylpropionsäure, β-Phenyl-α-methylpropionsäure: $\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\ CH_3\end{matrix}\!\!>CH.COOH$, ist von Conrad und Bischoff [3]) aus der mit der Zimmtsäure homologen Phenylcrotonsäure, der α-Methyl-β-phenyl-acrylsäure (Schmp. 78°, Sdep. 288°) durch Wasserstoffaddition mittelst Natriumamalgam und verdünntem Alkohol erhalten worden. Ausserdem bildet sich die Methylbenzylessigsäure nach drei synthetischen Reactionen, deren Analoga bei der nächst niederen homologen

[1]) Berl. Ber. (1878) **11**, 1719.
[2]) Ibid. (1877) **10**, 1249; (1878) **11**, 365.
[3]) Ibid. (1880) **13**, 598. Ann. Ch. (1880) **204**, 195.

Säure, der Benzylessigsäure oder Hydrozimmtsäure (§. 2261), ausführlicher besprochen wurden.

a) Aus dem Propionsäurebenzyläther (§. 1970) entsteht durch Behandlung mit Natrium, neben der oben erwähnten Phenylcrotonsäure, der Benzyläther der α-Benzylpropionsäure (Conrad und Hodgkinson[1]), aus dem jedoch die freie Säure selbst nicht dargestellt ist.

b) Aus dem Acetessigäther lässt sich, wie bei der Benzylessigsäure (§. 2261) bereits erwähnt wurde, der Benzylacetessigäther gewinnen, der sich, nach Conrad[2]), mit Natriumäthylat und Jodmethyl in den bei 287° siedenden Methylbenzyl-acetessigäther umsetzt:

$$C_6H_5.CH_2\overset{\overset{CO.CH_3}{|}}{C}.NaCOOC_2H_5 + J.CH_3 = {}^{C_6H_5.CH_2}_{CH_3}{>}\overset{\overset{COCH_3}{|}}{C}.COOC_2H_5 + NaJ.$$

Zersetzt man den Methylbenzyl-acetessigäther mit höchst concentrirter Kalilauge, so entsteht das Kaliumsalz der Methylbenzylessigsäure:

$${}^{C_6H_5.CH_2}_{CH_3}{>}\overset{\overset{CO.CH_3}{|}}{C}.COOC_2H_5 + 2KOH = {}^{C_6H_5.CH_2}_{CH_3}{>}CH.COOK + CH_3.COOK + C_2H_5.OH.$$

c) Von dem Malonsäureäther führen zwei Wege zu dem Methylbenzylmalonsäureäther. Man kann entweder zunächst Benzylnatriummalonsäureäther (vergl. §. 2261) darstellen und diesen mit Jodmethyl in Methylbenzylmalonsäureäther überführen oder man kann letzteren aus Methylnatriummalonsäureäther und Benzylchlorür gewinnen. Die freie Methylbenzylmalonsäure zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Methylbenzylessigsäure (Conrad und Bischoff[3]).

$${}^{C_6H_5.CH_2}_{Na}{>}C{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} + JCH_3 = {}^{C_6H_5.CH_2}_{CH_3}{>}C{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} + JNa.$$

$${}^{Na}_{CH_3}{>}C{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} + C_6H_5CH_2Cl = {}^{C_6H_5.CH_2}_{CH_3}{>}C{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} + ClNa.$$

$${}^{C_6H_5.CH_2}_{CH_3}{>}C{<}^{COOH}_{COOH} - CO_2 = {}^{C_6H_5.CH_2}_{CH_3}{>}CH.COOH.$$

Nach diesen drei Synthesen entsteht dieselbe Benzylpropionsäure, die nach ihrer Bildung aus Metylbenzyl-acetessigäther und aus Methylmalonsäure unstreitig die α-Benzylpropionsäure oder Methylbenzylessigsäure ist. Dies ist insofern wichtig, als hierdurch ein tieferer Einblick in den Reactionsmechanismus ermöglicht wird, nach welchem Natrium auf die Benzyläther der Säuren der Essigsäurereihe einwirkt. Die aus dem Propionsäurebenzyläther mit

[1]) Ann. Ch. (1878) **193**, 313.

[2]) Berl. Ber. (1878) **11**, 1057. Conrad und Bischoff, Ann. Ch. (1880) **204**, 179.

[3]) Berl. Ber. (1880) **13**, 598. Ann. Ch. (1880) **204**, 178.

Natrium erhaltene Benzylpropionsäure hätte entweder die α- oder die β-Säure sein können:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH_2.CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_6H_5.CH_2.CH \\ | \\ COOH \end{array}$$

β-Benzylpropionsäure, α-Benzylpropionsäure,

entweder konnte der Benzylrest ein Wasserstoffatom in der endständigen CH_3-Gruppe oder in der unmittelbar neben der COOH-Gruppe befindlichen mittelständigen CH_2-Gruppe ersetzen. Da letzteres der Fall ist, so lässt sich der Reactionsverlauf ganz allgemein folgendermassen formuliren: Bei der Einwirkung von Natrium auf die Benzyläther von Säuren der Essigsäurereihe tritt der Benzylrest an die Stelle eines derjenigen Wasserstoffatome, welche an dem mit der Carboxylgruppe unmittelbar verbundenen Kohlenstoffatom stehen.

Darstellung. Aus dem Methylbenzylacetessigäther erhielt Conrad durch sechsstündiges Erhitzen mit höchst concentrirter, wässriger Kalilauge neben einer ganz geringen Menge Keton das Kaliumsalz der Methylbenzylessigsäure. Die wässrige, durch Ausschütteln mit Aether von Keton und unverändertem Methylbenzylacetessigäther befreite Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und die mit Aether extrahirte Methylbenzylessigsäure fractionirt.

Eigenschaften. Die reine Säure schmilzt bei 37°, erstarrt zu weissen Krystallwarzen und siedet unzersetzt bei 272°. In 100 ccm Wasser bei 15° lösen sich 0,3 grm Säure.

Salze und Aether. Das Silbersalz: $C_{10}H_{11}O_2Ag$, ist ein weisser Niederschlag; 0,25 grm lösen sich in 100 grm Wasser bei 20°. Die Ammoniumsalzlösung giebt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, Magnesiumsulfat, Mangansulfat keine Fällung; mit Kobalt- und Nickelsalz nur einen schwachen Niederschlag. Zinksulfat erzeugt in der Ammoniaksalzlösung einen weissen, flockigen Niederschlag, in dem nach einigem Stehen sich prismatische Krystalle gebildet hatten. Der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Mit Kupfersulfat: grüner, flockiger, mit Quecksilbernitrat: weisser, krystallinischer Niederschlag; mit Bleiacetat und Ferrichlorid: pflasterartige Niederschläge. Aluminiumsulfat liefert eine weisse, krystallinische Fällung.

Methylbenzylessigsäure-benzyläther, Methylhydrocinnamein: $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH.CO_2CH_2C_6H_5$, ist durch zehnstündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von methylbenzylessigsaurem Kalium und Benzylchlorür erhalten worden und bildet sich bei der Einwirkung von Natrium auf den später abzuhandelnden Methylbenzylacetessigäther. Er ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 320—325° siedet, bei 16°,5 das spec. Gew. 1,046 besitzt, mit Wasser von derselben Temperatur verglichen, und der Verseifung mit Alkalien einen starken Widerstand entgegensetzt. Bei der Einwirkung von Natrium auf diesen Aether entstehen Toluol und Phenylcrotonsäure.

Säuren: $C_{11}H_{14}O_2$. 2299.

Von der ungemein grossen Anzahl von isomeren Säuren, welche die Theorie für die Formel: $C_{11}H_{14}O_2$, voraussieht, sind erst 6 bekannt geworden, eine von diesen bis jetzt nur in Form ihres Benzyläthers. Die 6 Säuren sind:

1) Diäthylbenzoësäure . . . . = $C_6H_3\begin{cases}COOH\\C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$.

2) Methylpropylbenzoësäure (Cymolcarbonsäure) . . . . . = $C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\[3]C_3H_7\\[6]CH_3\end{cases}$.

3) p-Propylphenylessigsäure (Homocuminsäure) . . . . . = $C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2CO_2H\\[4]C_3H_7\end{cases}$.

4) Normale Phenylvaleriansäure . . . = $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$.

5) β-Phenyl-α-äthylpropionsäure . . . = $C_6H_5.CH_2.CH(C_2H_5).COOH$.

6) Dimethyl-benzylessigsäure-benzyläther . = $C_6H_5.CH_2C(CH_3)_2.CO_2CH_2.C_6H_5$.

Diäthylbenzoësäure: $C_6H_3\begin{cases}COOH\\(C_2H_5)_2\end{cases}$. Die Bildung einer solchen 2300. Säure beobachtete Zagoumenny [1]) neben benzoësaurem Kalium und Wasserstoff beim behutsamen Erhitzen bis auf 210° von 2 Theilen Diäthylcarbobenzonsäure gemischt mit 1 Theil pulverförmigem Aetzkali. Die wässrige Lösung der Schmelze wird mit Essigsäure gefällt und das abgeschiedene Oel in Ammoniak gelöst. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich unter Entweichen von Ammoniak die Säure abermals als Oel ab.

Die Diäthylbenzoësäure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Das Silbersalz: $C_{11}H_{13}O_2Ag$, krystallisirt beim Abkühlen der heissen wässrigen Lösung in farblosen Blättchen.

Cymolcarbonsäure, Methylpropylbenzoësäure: $C_6H_3\begin{cases}[1]COOH\\[3]C_3H_7\\[6]CH_3\end{cases}$. 2301.

Bei der Destillation von trocknem cymolsulfosaurem Natrium mit dem gleichen Gewicht Cyankalium erhält man ein braunes, auf Wasser schwimmendes Oel, dessen bei 200—280° siedender Theil jedenfalls ein Nitril enthält. Letzteres wurde nicht isolirt, sondern die Reactionsmasse mit alkoholischem Kali behandelt, was zu dem Amid der Säure führte (Paternò und Fileti [2]). Der weiteren Einwirkung des alkoholischen Kalis widerstand das Amid. Um es in die Säure überzuführen, muss es kurze Zeit mit Kalihydrat geschmolzen werden. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit Salz-

[1]) Ann. Ch. (1877) **184**, 172.
[2]) Gazz. chim. ital. (1875) **5**, 30.

säure angesäuert und die Säure mit Aether ausgeschüttelt. Glatter erhält man die Säure, wenn man das Amid mit concentrirter Salzsäure auf 180° erhitzt (Paternò und Spica [1]). Die so gewonnene, ölförmige Substanz erstarrt allmählich. Die Cymolcarbonsäure schmilzt bei 63°. Versuche, die Cymolcarbonsäure durch Schmelzen von cymolsulfosaurem Natrium mit Natriumformiat oder durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Bromcymol zu erhalten, waren erfolglos. Die Constitution der Cymolcarbonsäure ist die durch die obige Formel ausgesprochene, vorausgesetzt, dass bei der Einwirkung des Cyankaliums keine intramoleculare Atomverschiebung stattgefunden hat. Die Cymolcarbonsäure entspricht also dem Cymophenol, welches aus derselben Cymolsulfosäure entsteht.

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]C_3H_7\\ [4]CH_3\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]SO_3H\\ [3]C_3H_7\\ [6]CH_3\end{matrix}\right. \begin{matrix}\nearrow C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]OH\\ [3]C_3H_7\\ [6]CH_3\end{matrix}\right.\\ \searrow C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [3]C_3H_7\\ [6]CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Cymol. — Cymolsulfosäure. — Cymolphenol (Carvacrol [2]). — Cymolcarbonsäure.

Ob die Propylseitenkette Normal- oder Iso-propyl ist, kann vorläufig nicht mit voller Sicherheit entschieden werden, da sich selbstverständlich bei allen Derivaten des Cymols, in denen die unveränderte Propylgruppe des ursprünglichen Kohlenwasserstoffs enthalten ist, dieselben Zweifel in Beziehung auf die Natur der Propylkette geltend machen müssen, wie bei dem Cymol selbst (vergl. §§. 1993 und 2284).

Cymolcarbonsäureamid: $C_6H_3\left\{\begin{matrix}[1]CONH_2\\ [3]C_3H_7\\ [6]CH_3\end{matrix}\right.$, bildet, aus heissem Wasser krystallisirt, leichte, weisse, bei 138—139° schmelzende Nadeln. Es ist sehr wenig löslich in kaltem, mehr in heissem Wasser, aber sehr löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Bildung und Zersetzung sind bei der Cymolcarbonsäure selbst besprochen.

2302. Homocuminsäure, p-Propylphenylessigsäure: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.COOH\\ [4]C_3H_7\end{matrix}\right.$, wurde von Rossi [3]) aus dem Cuminalkohol dargestellt. Der Cuminalkohol wurde in Cumylchlorid übergeführt, das Cumylchlorid in geschlossenen Röhren mit einem Ueberschuss von Cyankalium und Alkohol 24 Stunden auf 100° erhitzt, hierauf vom Bromkalium abfiltrirt, der Alkohol grösstentheils

[1]) Gazz. chim. ital. (1879) 9, 400.
[2]) Bechler, J. pr. Ch. (1874) N. F. 8. 182.
[3]) Compt. rend. (1861) 52, 404.

abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Aether extrahirt. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb ein braunes Oel zurück, welches, ohne dass man versucht hätte, das in ihm enthaltene Nitril in reinem Zustand zu gewinnen, direct mit concentrirter Kalilauge so lange gekocht wurde, bis alles Oel verschwunden war. Aus der so erhaltenen Lösung wird durch Salzsäure die Homocuminsäure ausgefällt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, stellt die Homocuminsäure kleine, bei 52° schmelzende Nadeln dar, die unzersetzt destilliren.

Salze. Das Kaliumsalz ist eine in Alkohol lösliche, zerfliessliche Masse. Das in Wasser ziemlich lösliche Barymsalz krystallisirt in Nadeln. Das Calciumsalz bildet zu Gruppen vereinigte Nadeln; das Magnesiumsalz perlmutterartige Schuppen. Das Bleisalz scheidet sich aus siedendem Wasser in kleinen, krystallinischen Flocken, das Queksilbersalz in feinen Nadeln ab. Das Kupfersalz ist fast ganz unlöslich in Wasser, aber löslich in Ammoniak. Das Silbersalz: $C_{11}H_{13}O_2Ag$, ist sehr wenig in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser löslich, aus dem es beim Erkalten in weissen, sehr feinen Nadeln krystallisirt.

Die Constitution der Homocuminsäure ist soweit aufgeklärt als die der Cuminsäure. Da sie aus Cuminalkohol durch glatte Reactionen entsteht, kann man sie aus demselben Grunde als Para-propylphenyl-essigsäure bezeichnen, aus dem man die Cuminsäure selbst Para-propylphenyl-ameisensäure nennt. In Beziehung auf die Propylseitenkette gilt selbstverständlich dasselbe wie für die Cuminsäure (vergl. Cuminalkohol §§. 1993 und 2284).

2303. Normale Phenylvaleriansäure: $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$. Zur Darstellung dieser Säure erhitzte Baeyer [1]) die von Perkin als Hydrocinnamenylacrylsäure bezeichnete Säure mit dem 15fachen Gewicht einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig während 6 Stunden auf 160°. Auf Zusatz von Wasser und schwefliger Säure (zur Wegnahme von Jod) scheidet sich die neue Säure als ein bald erstarrendes Oel ab, und aus der Flüssigkeit krystallisirt beim Stehen noch ein beträchtlicher Theil aus. Zur Reinigung wird sie aus Petroleumäther umkrystallisirt, sie schmilzt bei 58—59°, löst sich nur schwer in heissem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in rhombischen Blättern auskrystallisirt. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich.

Beim Nitriren mit rauchender Salpetersäure giebt die normale Phenylvaleriansäure sowohl in der Kälte als bei 100° ein schwer erstarrendes Nitroproduct. Bei der Reduction dieses Nitroproductes entsteht ein rothes Oel, welches vollkommen in Säuren und in verdünnter Sodalösung in der Kälte löslich ist. Hierdurch unterscheidet sich die normale Phenylvaleriansäure charakteristisch von der mit ihr isomeren gleich zu beschreibenden Aethylhydrozimmtsäure (Phenyl-äthyl-propionsäure), die unter denselben Bedingungen Aethylhydrocarbostyril liefert.

Die Constitution der normalen Phenylvaleriansäure ist dadurch gegeben,

[1]) Berl. Ber. (1880) **13**, 122.

dass die Constitution der später abzuhandelnden Cinnamenyl-acrylsäure durch die Bildung der letzteren Säure festgestellt wird (vergl. diese).

Cinnamenyl-acrylsäure . . . . = $C_6H_5.CH{=}CH.CH{=}CH.COOH$.

Hydrocinnamenyl-acrylsäure . . . . . = $C_6H_5.CH{=}CH.CH_2CH_2.COOH$
oder Cinnamenylpropionsäure . . . . . = $C_6H_5.CH_2.CH_2CH{=}CH.COOH$.

Normale Phenylvaleriansäure . . . . . = $C_6H_5.CH_2.CH_2CH_2.CH_2.COOH$.

Salze der normalen Phenylvaleriansäure. Das Baryumsalz ist schwer löslich, das Silbersalz unlöslich.

Die aus Hydro-cinnamenyl-acrylsäure durch Addition von Bromwasserstoff und freiem Brom entstehenden Körper sind Substitutionsproducte der normalen Phenylvaleriansäure, sie werden erst später abgehandelt im Anschluss an diejenigen aromatischen Substanzen, deren eine längere Seitenkette gleichzeitig an mehreren Kohlenstoffatomen Veränderungen erlitten hat.

2304. β-Phenyl-α-äthyl-propionsäure, Benzylbuttersäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2 \\ \quad | \\ C_2H_5.CH \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array}$$

, oder: $C_6H_5.CH_2.CH{<}^{C_2H_5}_{COOH}$, stellte Baeyer[1]) dar, indem er α-Aethyl-β-phenyl-acrylsäure (Phenylangelikasäure) mit dem 5—10fachen Gewicht Wasser übergoss und etwas mehr als die berechnete Menge Natriumamalgam allmählich zufügte. Die durch eine Säure in Freiheit gesetzte ölförmige α-Aethyl-β-phenylpropionsäure wird mit Aether aufgenommen und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers als farblose, dickflüssige, bei 272° ohne Zersetzung siedende Masse, die selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt. Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure liefert sie ein ölförmiges Nitroproduct.

Die für die Säure aufgestellte Constitutionsformel fusst auf der Ueberführung der α-Aethyl-β-phenylpropionsäure in einen dem Hydrocarbostyril entsprechenden Körper, der als Aethyl-hydrocarbostyril angesehen werden kann, sowie auf der Annahme, dass der mit der Perkin'schen Reaction erhaltenen, später zu beschreibenden Phenylangelikasäure die Formel: $^{C_6H_5.CH}_{C_2H_5}{>}C.COOH$, zukommt, d. h. dass der Benzylenrest des Benzaldehyds die zwei Wasserstoffe des unmittelbar an der COOH-Gruppe stehenden Kohlenstoffatoms der zur Reaction verwendeten normalen Buttersäure ersetzte.

Salze. Das Silbersalz: $C_6H_5.CH_2.CH{<}^{COOAg}_{C_2H_5}$, ist ein weisser, käsiger, sehr lichtbeständiger Körper. Das Barytsalz ist in Wasser leicht löslich und trocknet beim Verdunsten der Lösung zu einem Firniss ein.

---

[1]) Berl. Ber. (1880) 13, 118.

β-Phenyl-α-äthyl-propionsäure-benzyläther, Benzyl-normal-buttersäure-benzyläther: $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ | \\ C_2H_5.CH \\ | \\ COOCH_2.C_6H_5 \end{matrix}$, bildet sich nach Conrad und Hodgkinson [1]), wenn man einen Theil Natrium bei 130° in der 15—18fachen Menge von Benzylbutyrat (§. 1970) auflöst. Nach vollendeter Reaction wird die dickflüssige, braungefärbte Masse mit dem 6fachen Vol. Wasser geschüttelt und das ausgeschiedene Oel fractionirt. Der Benzyl-buttersäure-benzyläther siedet bei 330—340° und besitzt bei 17°,5 das spec. Gewicht von 1,027. Als Nebenproducte werden Toluol und Phenylangelikasäure (Schmp. 82°) erhalten, Substanzen, die nach den bei den Benzyläthern der niederen homologen Säuren gesammelten Erfahrungen offenbar durch weitere Einwirkung von Natrium auf erst gebildeten β-Phenyl-α-äthyl-propionsäure-benzyläther entstanden sind. Aus diesem Benzyläther, welcher der Verseifung durch Alkalien einen hartnäckigen Widerstand leistet, ist die freie Säure noch nicht abgeschieden worden. Trotzdem ist man berechtigt, den eben beschriebenen Benzyläther als Aether der β-Phenyl α-äthyl-propionsäure aufzufassen, da sowohl seine Bildungsweise als die der Reaction, welcher die freie Säure ihre Entstehung verdankt, nach den bei der Methylbenzylessigsäure (§. 2298) abgehandelten Gründen die oben gebrauchten Formeln befürworten.

Aethylhydrocarbostyril [2]): $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\,CH_2.CH<\begin{matrix}C_2H_5\\CO\end{matrix}\\ [2]\,NH\text{———————}\end{matrix}\right.$. Dieser Körper entsteht beim Reduciren des rohen Nitroproductes der α-Aethyl-β-phenyl-propionsäure. Man trägt kleine Mengen (4—5 grm) α-Aethyl-β-phenyl-propionsäure in die 4fache Menge rauchender Salpetersäure unter Abkühlen portionenweise ein, fällt das gebildete Nitroproduct mit Wasser und reducirt es, nachdem es mit Wasser ausgewaschen ist, direct mit Zinn und Salzsäure. Das Zinn wird nach beendigter Reaction aus der verdünnten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff entfernt, heiss abfiltrirt und der Niederschlag mit Wasser ausgekocht, aus dem beim Erkalten sich das Aethylhydrocarbostyril allmählich ausscheidet. Schneller gelangt man zum Ziel durch Extrahiren mit Aether und Behandeln des Extractes mit kochender, verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction. Der ölige Rückstand erstarrt beim Erkalten und besteht aus der reinen Substanz.

Eigenschaften. Das Aethyl-hydrocarbostyril ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroïn sehr schwer löslich. Kochendes Wasser löst es ziemlich schwer, die Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und scheidet nach einiger Zeit kleine Krystalle aus. In concentrirten Säuren ist es leicht löslich, wird aber daraus durch Wasser gefällt und giebt kein Doppelsalz mit Platinchlorid. Saure Eigenschaften besitzt es nicht, da es in Alkalien ebenso schwer löslich ist wie in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 87—88°. Nach dem Erstarren wurde er öfter bei 76° gefunden, er stieg aber dann nach längerem Stehen wieder auf die ursprüngliche Höhe.

---

[1]) Ann. Ch. (1878) **193**, 318.
[2]) Berl. Ber. (1880) **13**, 118.

Bei der Behandlung mit Chlorphosphor liefert das Aethylhydrocarbostyril ein Aethylmonochlorchinolin, das durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in Aethylchinolin übergeht. Während aus dem Hydrocarbostyril durch Phosphorpentachlorid das Dichlorchinolin gebildet wird, ist der Eintritt von nur einem Chloratom in das Aethylhydrocarbostyril ein Beweisgrund dafür, dass im Aethylmonochlorchinolin die Stelle des einen Chlors im Dichlorchinolin durch die Aethyl-Gruppe ersetzt ist. Nur o-Amidosäuren mit einer von der COOH-Gruppe rückwärts gezählt drei Kohlenstoffatome enthaltenden Kette (an der noch Seitenketten sitzen können) zeigen diese eigenthümliche Condensation, also muss die NH-Gruppe im Aethylhydrocarbostyril in Ortho-Stellung zu der kohlenstoffhaltigen Seitenkette stehen. Folgende Parallele zeigt deutlich die Beziehungen, in denen die eben abgehandelten Körper zu den entsprechenden Zimmtsäurederivaten stehen:

$C_6H_5.CH$ ‖ CH | $COOH$	$C_6H_5.CH$ ‖ $C_2H_5\,C$ | $COOH$
Zimmtsäure (β-Phenylacrylsäure).	α-Aethyl-β-phenyl-acrylsäure (Phenylangelikasäure).
$C_6H_5.CH_2$ | CH_2 | $COOH$	$C_6H_5.CH_2$ | $C_6H_5\,CH$ | $COOH$
Hydrozimmtsäure (β-Phenylpropionsäure).	α-Aethyl-β-phenyl-propionsäure.
$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CH_2.CO\\ [2]NH\text{———}\end{cases}$	$C_6H_4\begin{cases}[1]CH_2.CH\lt{}^{C_2H_5}_{CO}\\ [2]NH\text{———}\end{cases}$
Hydrocarbostyril.	Aethyl-hydrocarbostyril.

2305. Benzyl-isobuttersäure-benzyläther, Benzyl-dimethyl-essigsäure-benzyläther: $\begin{matrix}C_6H_5CH_2\searrow\\ CH_3-C.COOCH_2.C_6H_5.\\ CH_3\nearrow\end{matrix}$ Zur Darstellung dieses Aethers löste Hodgkinson[1]) Natrium (8 grm) in Isobuttersäure-benzyläther (90 grm), vergl. §. 1970 unter Rückflusskühlung auf. Das beim Versetzen der halbfesten Reactionsmasse mit Wasser erhaltene Oel bestand aus Toluol, Benzyl-isobuttersäure-benzyläther und einem bei 340—350° (im Vacuum bei 280°) siedenden Oel von der Formel: $C_{14}H_{16}O$. Im Toluol, sowie dem seiner Natur nach noch nicht erkannten Oel liegen Producte der weiter gehenden Einwirkung von Natrium auf den zunächst gebildeten Benzyl-isobuttersäure-benzyläther vor. Der letztere siedet bei 285°, besitzt bei 18°

---

[1]) Ann. Ch. (1878) **193**, 320; (1880) **201**, 166. J. chem. soc. (1878) **33**, 495.

ein spec. Gew. von 1,0285 (mit Wasser von 17°,5 verglichen) und liefert bei der Verseifung durch Erhitzen mit körnig-pulvrigem Natronkalk auf 200° Toluol, Isobuttersäure und Benzoësäure. Wichtig ist, dass bei der Einwirkung von Natrium auf den Benzyl-isobuttersäure-benzyläther keine entsprechende ungesättigte Säure der Zimmtsäurereihe erhalten werden konnte. Diese Thatsache deutete zuerst darauf hin, dass bei der Einwirkung von Natrium auf die Benzyläther der Säuren der Essigsäurereihe der Benzylrest immer an Stelle eines Wasserstoffatoms tritt, das sich an dem direct mit der Carboxylgruppe verbundenen Kohlenstoffatom befindet (vergl. hierüber die im Anschluss an die Benzyl-monomethyl-essigsäure gemachten Bemerkungen §. 2298).

Säuren: $C_{12}H_{16}O_2$. 2306.

Von den vielen isomeren Säuren: $C_{12}H_{16}O_2$, ist erst eine dargestellt worden, die β-p-Propylphenyl-propionsäure.

β-p-Propylphenyl-propionsäure, p-Propyl-hydrozimmtsäure: $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [4]C_3H_7\end{matrix}\right.$. Diese Säure entsteht nach Perkin [1]) durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff aus der p-Propyl-zimmtsäure (β-p-Propylphenyl-acrylsäure). Zur Darstellung übergiesst man p-Propylzimmtsäure mit dem fünffachen Gewicht Wasser und fügt so viel zweiprocentiges Natriumamalgam hinzu, als nöthig ist, um das Natriumsalz der Säure zu bilden. Die mit Salzsäure ausgefällte, abgepresste p-Propylhydrozimmtsäure wird durch Umkrystallisiren aus Salzsäure gereinigt.

Die Constitution der p-Propylhydrozimmtsäure ist ebensoweit aufgeklärt als die der p-Propylzimmtsäure, welche ihrer Entstehung aus Cuminol nach ein Paraderivat ist und bei welcher es aus den früher §§. 1993 und 2284 dargelegten Gründen noch nicht völlig sicher ist, ob sie die Isopropylgruppe enthält. Mit der Cuminsäure (§. 2284) und Homocuminsäure (§. 2302) bildet sie die Anfangsglieder einer homologen Reihe sehr nahe verwandter Säuren:

$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]COOH\\ [4]C_3H_7\end{matrix}\right.$	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.COOH\\ [4]C_3H_7\end{matrix}\right.$	$C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]CH_2.CH_2.COOH\\ [4]C_3H_7\end{matrix}\right.$
Cuminsäure (p-Propylphenyl-ameisensäure).	Homocuminsäure (p-Propylphenyl-essigsäure).	p-Propylhydrozimmtsäure (p-Propylphenyl-propionsäure).

Eigenschaften. Die p-Propylhydrozimmtsäure schmilzt bei 70° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Sie ist sehr löslich in heissem Alkohol, Petroleumäther und Eisessig, aber fast unlöslich in Wasser.

Salze. Das Silbersalz: $C_{12}H_{15}O_2Ag$, ist fast unlöslich in Wasser. Das Calciumsalz und das Barymsalz sind weisse Niederschläge.

[1]) Berl. Ber. (1877) **10**, 300. J. chem. soc. (1877) **31**, 400.

